



Universidad Nacional Mayor de San Marcos

Universidad del Perú. Decana de América

Facultad de Ciencias Físicas

Escuela Profesional de Física

**Determinación de diagrama de fases a través de
métodos de no-equilibrio**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Oscar Samuel CAJAHUARINGA MACOLLUNCO

ASESOR

Dr. Justo Alcides ROJAS TAPIA

Lima, Perú

2021



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

Referencia bibliográfica

Cajahuaringa, O. (2021). *Determinación de diagrama de fases a través de métodos de no-equilibrio*. [Tesis de pregrado, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Facultad de Ciencias Físicas, Escuela Profesional de Física]. Repositorio institucional Cybertesis UNMSM.

Hoja de metadatos complementarios

Código ORCID del autor	0000-0002-6066-1658
DNI o pasaporte del autor	43344260
Código ORCID del asesor	0000-0002-9695-5746
DNI o pasaporte del asesor	06766048
Grupo de investigación	—
Agencia financiadora	—
Ubicación geográfica donde se desarrolló la investigación	Campinas, SP-Brasil. -22.8132469,-47.0260339,17z
Año o rango de años en que se realizó la investigación	2020
Disciplinas OCDE	Física de la materia condensada https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#1.03.02 Termodinámica https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.03.03 Ingeniería de materiales https://purl.org/pe-repo/ocde/ford#2.05.01



Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA

Siendo las 15:00 horas del miércoles 27 de enero del 2021, en la Sala de Sesión Virtual de la Facultad de Ciencias Físicas, bajo la Presidencia del Dr. Chachi Rojas Ayala, el Dr. Miguel Ángel Castillo Corzo (Miembro) y el Dr. Justo Alcides Rojas Tapia (Asesor), se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación de Tesis para optar el Título Profesional de Licenciado en Física, del Bachiller:

OSCAR SAMUEL CAJAHUARINGA MACOLLUNCO

El Presidente del Jurado en primer lugar dio lectura al documento formal que designa al Jurado y aprueba el acto de sustentación de la Tesis, así como el Resumen del Expediente e invitó al citado Bachiller a realizar la presentación y exposición de su Tesis titulada:

“Determinación de diagrama de fases a través de métodos de no-equilibrio”,

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente del Jurado con el apoyo de la Unidad de Informática, invitó al Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión Virtual, para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado el Dr. Chachi Rojas Ayala invitó al candidato y al público en general a pasar a la Sala de Sesión Virtual, para dar lectura al Acta de Calificación, en cuyo contenido se ha registrado la nota obtenida por el bachiller, la misma que ha sido de:

18	DIECIOCHO	APROBADO CON MENCIÓN HONROSA
.....
(NÚMERO)	(LETRAS)	(MENCIÓN)

Habiendo concluido la Sustentación de la Tesis, el Presidente del Jurado, remitirá el Acta al Vicedecano Académico de la Facultad de Ciencias Físicas, quien la suscribirá dando fe de la realización del acto virtual de manera remota.

El Acta de Calificación será remitida al Director de la Escuela Profesional de Física quien a su vez solicitará la aprobación del Consejo de Facultad para el otorgamiento del Título Profesional de Licenciado en Física al Bachiller Oscar Samuel Cajahuaringa Macollunco.

Siendo las..16:06.....horas, se dio por concluido el acto académico, expidiéndose tres (03) Actas originales de la Sustentación de la Tesis.



Universidad Nacional Mayor de San Marcos
Universidad del Perú. Decana de América

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA

Ciudad Universitaria, 27 de enero de 2021.



Firmado digitalmente por ROJAS
AYALA Chachi FAU 20148092282
soft.
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 30.03.2021 18:59:20 -05:00

Dr. Chachi Rojas Ayala
PRESIDENTE

Dr. Miguel Ángel Castillo Corzo
MIEMBRO



Firmado digitalmente por ROJAS
TAPIA Justo Alcides FAU
20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 30.03.2021 07:47:14 -05:00

Dr. Justo Alcides Rojas Tapia
ASESOR



Firmado digitalmente por
BUSTAMANTE DOMÍNGUEZ Angel
Guillermo FAU 20148092282 soft
Motivo: Soy el autor del documento
Fecha: 01.04.2021 08:29:01 -05:00

Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez
DECANO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Datos de la plataforma virtual institucional del acto de sustentación:

Enlace:

<https://zoom.us/j/93217352018?pwd=YkIxNmd5dzBXeFdOM3VUTlZ4bm44UT09>

ID: 932 1735 2018

Código de acceso: 182731

Grabación archivada en: <https://fb.watch/3-vKwuPLaf/>

Resumen

En la naturaleza un material de la misma composición química puede existir en diversas fases. Explorar el diagrama de fases de un material es de vital importancia en diferentes campos del conocimiento y diversas aplicaciones tecnológicas.

Determinar el diagrama de fase de un material, implica determinar las curvas de coexistencia de fases, para este propósito es necesario conocer la energía libre de ambas fases del material. Avances conceptuales y técnicas computacionales desarrollados durante las últimas décadas permiten abordar este tipo de problema. En esta tesis de Licenciatura estudiamos los métodos no-equilibrio, que permiten determinar de forma eficiente las energías libres de las fases de un sistema atomístico y el método de integración dinámica de Clausius-Clapeyron para determinar las curvas de coexistencia de fases.

Como ejemplo ilustrativo del uso de los métodos no-equilibrio, determinamos el diagrama de fases del silicio en el dominio de temperatura-presión, en un intervalo de presiones de 0 a 15 GPa y temperaturas superiores al punto de fusión, y el punto triple entre las fases diamante, líquido y β -tin.

Abstract

In nature a material of the same chemical composition can exist in various phases. Exploring the phase diagram of a material is of great importance in different fields of research and various technological applications.

Determining the phase diagram of a material implies determining the phase boundaries, for this purpose it is necessary to know the free energy of both phases of the material. Conceptual advances and computational techniques developed during the last decades allow us to approach this type of problem. In this Bachelor thesis we study non-equilibrium methods, which allow us the efficient calculation of the free energies of the phases of an atomistic system and the dynamical Clausius-Clapeyron integration method to determine the phase boundaries.

As an illustrative example of the use of non-equilibrium methods, we determined the phase diagram of silicon in the temperature-pressure domain, in a pressure range from 0 to 15 GPa and temperatures above the melting point, and the triple point between the diamond, liquid and β -tin phases.

Índice general

Resumen	III
Abstract	IV
Contenido	IV
Índice de figuras	VII
Índice de tablas	VIII
1. Introducción	1
1.1. Diagrama de fases	3
1.1.1. Transición de fases: Energía libre	4
1.1.2. Coexistencia de fases: Ecuación de Clausius-Clapeyron	5
1.2. Polimorfismo del silicio	7
1.3. Objetivo de la Tesis de Licenciatura	8
2. Simulación atomística	9
2.1. El problema de muchos cuerpos	9
2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	10
2.2. Dinámica Molecular	12
2.2.1. Dinámica Molecular en el ensamble Canónico	15
2.2.2. Termostato de Nosé-Hoover	15
2.2.3. Termostato de Langevin	21
2.2.4. Barostato de Andersen-Hoover	23
2.2.5. Baróstato de Parrinello-Rahman	26
2.2.6. Dinámica Molecular en el ensamble Isobárico-Isotérmico	27
2.2.6.1. Ecuaciones de Movimiento Martyna, Tobias and Klein (MTK)	27
2.2.6.2. Ecuaciones de Movimiento Langevin NPT	31
3. Métodos de Energía Libre	35
3.1. Integración Termodinámica	35
3.2. Métodos de no-equilibrio	37
3.2.1. Conmutación Adiabática	37
3.2.2. Diferencia de energía libre entre dos sistemas: método de interpolación hamiltoniana	39

3.2.2.1.	Sistema de referencia de la fase sólida: cristal de Einstein	40
3.2.2.2.	Sistema de referencia de la fase fluida: modelo de Uhlenbeck-Ford	41
3.2.3.	Energía libre en función de la temperatura: Método de escalonamiento reversible	42
3.2.4.	Energía libre en función de la presión: método de conmutación adiabática	44
3.3.	Integración dinámica de Clausius-Clapeyron	45
4.	Diagrama de fase del silicio a partir de simulaciones atomísticas	50
4.1.	Detalles computacionales	50
4.2.	Temperatura de fusión	51
4.3.	Curva de coexistencia entre las fase Si-cd y la fase líquida	55
4.4.	Temperatura de fusión de la fase Si- β -tin	56
4.5.	Presión de coexistencia de las fases sólidas	59
4.6.	Diagrama de fases del silicio	60
5.	Conclusiones	63
A.	Potencial de Stillinger-Weber	65
B.	Temperatura de fusión a 9,4 GPa	66
	Bibliografía	68

Índice de figuras

1.1. Diagrama de fases	4
1.2. Curvas de energía libre en función de la temperatura	5
1.3. Diagrama de fases del silicio	7
2.1. Oscilador armónico en el ensamble NVE	14
2.2. Oscilador armónico en el ensamble NVT usando el termostato de Nosé-Hoover	18
2.3. Oscilador armónico en el ensamble NVT usando la cadena de Nosé-Hoover	20
2.4. Oscilador armónico en el ensamble NVT usando la dinámica de Langevin	23
2.5. Partícula en el potencial periódico en el ensamble NPT usando las ecuaciones MTK	30
2.6. Partícula en el potencial periódico en el ensamble NPT usando las ecuaciones de Langevin-NPT	33
3.1. Ilustración del método de integración termodinámica	36
3.2. Ilustración del método de conmutación adiabática	38
4.1. energía libre de silicio cd a 400 K y 0.0 GPa	52
4.2. energía libre de silicio líquido a 2200 K y 0.0 GPa	53
4.3. Energías libres de Gibbs de silicio diamante y líquido en función de la temperatura	54
4.4. Curva de coexistencia de fase silicio en el dominio P-T	55
4.5. Convergencia de T_m a 9.4 GPa en función de t_s a través del método dCCI	56
4.6. energía libre de silicio β -tin a 400 K y 15.0 GPa	57
4.7. energía libre de silicio líquido en función de la presión a 2200 K	58
4.8. Energías libres de Gibbs de silicio β -tin y líquido en función de la temperatura	59
4.9. Energías libres de Gibbs de silicio diamante y β -tin en función de la presión	60
4.10. Diagrama de fases de silicio en el dominio P-T	61
B.1. Energías libres de Gibbs de silicio diamante y líquido en función de la temperatura a 9,4 GPa	66

Índice de tablas

4.1. Donde \mathbf{a} es el parámetro de la red, $\langle(\Delta\mathbf{r})^2\rangle$ el deslizamiento cuadrático promedio y \mathbf{k} la constante elástica del sistema	52
4.2. Donde v es el volumen promedio por átomo, p y σ parámetros del potencial UF	53
4.3. Donde \mathbf{v} es el volumen por átomo, \mathbf{b} y \mathbf{c} son los parámetros de la red, $\langle(\Delta\mathbf{r})^2\rangle$ el deslizamiento cuadrático promedio y \mathbf{k} la constante elástica del sistema	57
4.4. Puntos de coexistencia obtenidos entre las diferentes fases consideradas en este estudio. Estos puntos son utilizados como condiciones iniciales para la integración dinámica de Clausius-Clapeyron	61

Dedicado a mi Familia

Capítulo 1

Introducción

Las simulaciones atomísticas son una herramienta importante para la investigación actualmente, siendo un campo activo en la investigación, que involucra muchas áreas de conocimiento, que van desde la física de la materia condensada, la química y la ciencia de los materiales hasta áreas como la biología y ingenierías.

Debido a la mayor capacidad de procesamiento, memoria, paralelismo y desarrollo de algoritmos eficientes, las simulaciones atomísticas evolucionaron como una herramienta poderosa en la investigación de sistemas reales, permitiendo estudios en condiciones experimentalmente inaccesibles, validación de teorías en sistemas de alta complejidad, con el surgimiento de estas técnicas se creó la rama de la física computacional, con el fin de comprender el mundo real.

En principio las simulaciones atomísticas permiten el cálculo de varias propiedades prácticamente exacta, en contraste con la mayoría de los enfoques analíticos. Para probar la validez del modelo, las propiedades calculadas se comparan con las medidas experimentales disponibles. En esta etapa, el modelo se convierte en una fuente poderosa para la interpretación de los fenómenos de interés y predicciones en nuevas condiciones que no se pueden llevar a cabo experimentalmente, como en el estudio de materiales a alta presión y temperatura. Las simulaciones atomísticas se han convertido en una herramienta inestimable.

Un aspecto importante en la elección del modelo está relacionado al tipo de fenómeno de interés cual determina el nivel de detallamiento. La materia, especialmente las fases condensadas están formadas por átomos, moléculas, un enfoque *ab-initio*¹ las interacciones entre los átomos que componen el sistema se tratan de manera cuántica, utilizando métodos como la teoría funcional de la densidad (*density functional theory - DFT*)[1], donde la escala del sistema es del orden de unos pocos nanómetros y la escala de tiempo de pico-segundos, también está limitado por el número de átomos del orden de

¹La expresión latina *ab-initio* significa: desde el principio. En ciencia, especialmente en física y química, se dice que el cálculo es *ab-initio* (o *de primeros principios*), cuando las interacciones del sistema es descrito cuanticamente.

unas cuantas centenas, ya que este enfoque es computacionalmente costoso por el nivel de detallamiento. En contra partida también es posible un enfoque clásico[2] del sistema, donde las interacciones entre los átomos se determinan por medio de campos de fuerza, que se determinan de forma semi-empírica a partir de resultados experimentales o de cálculos de ab-initio, permite escalas espaciales y temporales de nanómetros y nanosegundos, respectivamente, tratando sistemas de la orden de miles a millones de átomos por ser este enfoque de mas bajo costo comparado con el enfoque ab-initio. Obviamente al elegir el tipo de enfoque, existe un compromiso entre el nivel de detalle y el costo computacional: cuanto mayor sea el nivel de detallamiento, mejor será su descripción, pero al mismo tiempo mayor será el costo computacional.

En esta tesis simularemos sistemas físicos, utilizando el método computacional conocido como dinámica molecular (*molecular dynamics* - MD), que hoy en día se ha convertido en una de las herramientas computacionales más utilizadas y desarrolladas. En MD, los estados microscópicos del sistema se propagan en el espacio de fase de acuerdo con la integración de un conjunto de ecuaciones de movimiento, compatibles con el ensemble estadístico de interés, donde la interacción entre los átomos del sistema se pueden tratar de de manera clásica o cuántica. Este último enfoque en conjunto con la teoría funcional de la densidad se conoce como *dinámica molecular ab-initio* y cuando la fuerzas se calculan a partir de un campo de fuerza se conoce como dinámica molecular clásica o simplemente dinámica molecular, en el capítulo 2 será descrito detalles técnicos de como el método MD a partir de la integración de ecuaciones de movimientos, permiten muestrear diferentes ensambles, con el objetivo de simular sistemas sobre condiciones controladas de temperatura y/o presión.

Muchos materiales pueden tener varias fases dependiendo de la temperatura, la presión (stress) y la composición química en general, el diagrama de fases es un *mapa* que detalla que fase del material puede ser encontrada para una dada condición termodinámica. Explorar el diagrama de fases y comprender los mecanismos de las transformaciones de fases de un material es relevante importancia en diferentes campos del conocimiento y de aplicaciones tecnológicas.

Desde el punto de vista experimental, las mayores dificultades para explorar el diagrama de fases se encuentran en la obtención de datos sobre condiciones extremas de presión y temperatura, reacciones de las muestras con las paredes de los contenedores, la influencia de los contenedores en las mediciones, estabilidad y vida útil de las fases cuando se caracterizan por técnicas de rayos X, microscopía electrónica, entre otras técnicas.

Determinar el diagrama de fase del sistema de interés, implica en determinar la curva de coexistencia de la transición de fase, para este propósito es necesario conocer la energía libre de ambas fases del sistema en función de cantidades termodinámicas, tales como: temperatura, presión, volumen, etc. La transición de fase desde el punto de vista

termodinámico se determina cuando las energías libres de ambas fases se igualan para un cierto valor de las cantidades termodinámicas mencionadas anteriormente. Para este fin emplearemos métodos eficientes para la determinación de la energía libre a presión y temperatura finita, conocidos como métodos de no-equilibrio, los detalles teóricos y técnicos serán tratados en los capítulos 2 y 3.

1.1. Diagrama de fases

La investigación relacionada con el estudio de las propiedades termodinámicas de los materiales y la conexión con su estructura en escalas atómicas, es decir la relación entre las características macroscópicas y la fase del material, han ido creciendo en los últimos años. Definir las transiciones entre las diferentes fases de una sustancia y su estabilidad es de vital importancia tecnológica.

Se define una **fase** como una región homogénea de la materia, en la que no hay variaciones en su propiedades macroscópicas. Varios materiales tienen más de una fase sólida, que se pueden diferenciarse por su estructura cristalográfica, esto se conoce como polimorfismo.

Una transición de fase muy presente en nuestro día a día, son las transiciones de fases del agua, bajo condiciones normales de presión y a bajas temperaturas, el agua se encuentra en su fase sólida conocida como hielo, a medida que se aumenta la temperatura, el hielo se mantendrá estable hasta que alcance una cierta temperatura, donde el hielo comenzará a derretirse hasta convertirse en agua (fase líquida). Si continuamos con el proceso de aumento de la temperatura, alcanzaremos la temperatura de vaporización, donde el agua se convierte en vapor (fase gaseosa).

Un tipo de gráfico para representar las condiciones de equilibrio entre fases termodinámicamente distintas, se denomina diagrama de fase o diagrama de equilibrio. Este diagrama es básicamente un **mapa** que muestra qué fases son las más estables en diferentes condiciones termodinámicas; de temperatura y presión. En la fig 1.1, es mostrado una representación esquemática de un diagrama de fase. Las líneas que separan las fases homogéneas se llaman **curvas de coexistencia**. Cada punto que pertenece a estas líneas corresponde a la coexistencia de dos fases dentro de un intervalo finito de presión y temperatura. En la fig 1.1, S, L y G representan los estados sólido, líquido y gaseoso del material. Es posible alterar la fase de un material a través del control de la temperatura y/o presión, modificando el estado termodinámico del material, recorriendo un camino que cruza una curva de coexistencia, indicado por líneas verdes y azules en la figs 1.1, las fases coexisten en el punto de intersección y el cuerpo entonces sufre una transición de fase. Este cambio de fase es acompañado de la liberación o absorción de una cierta cantidad de calor llamado calor latente. Las transiciones que ocurren a lo largo del la

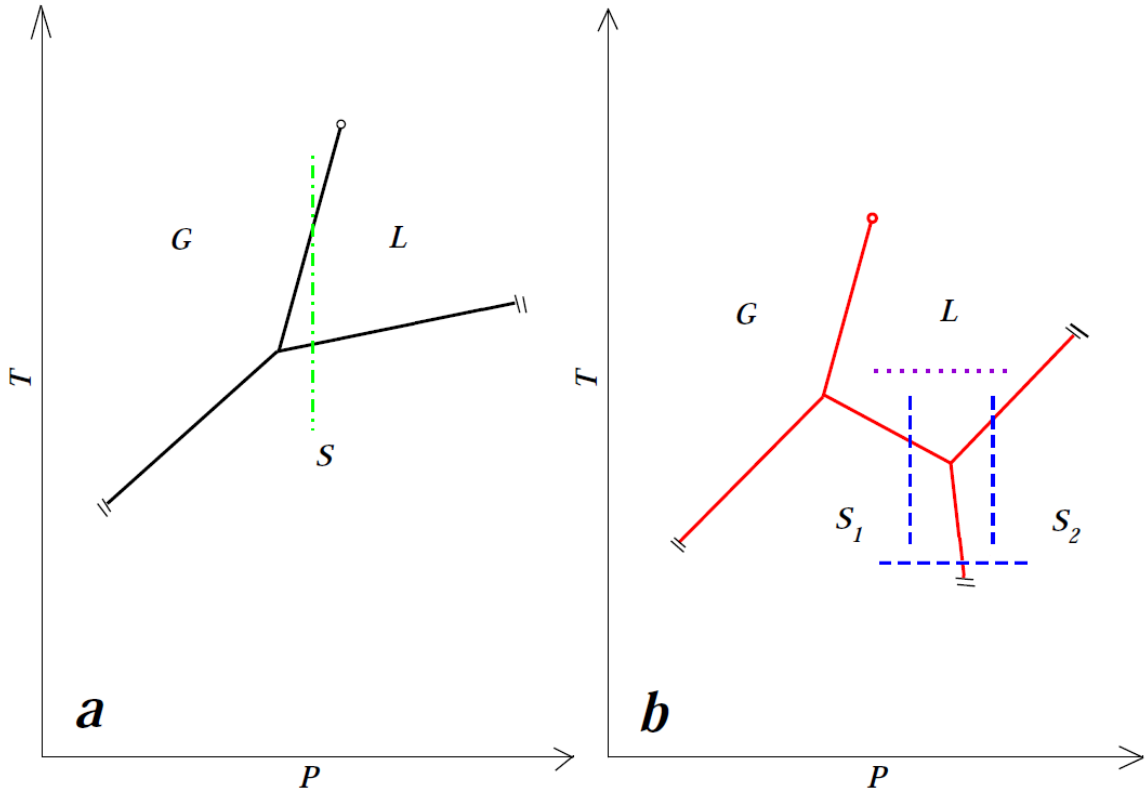


FIGURA 1.1: Diagramas de fase típicos de sustancias puras. En el diagrama (a) en el que la densidad de la fase líquida es menor que la de la fase sólida. En el diagrama (b) en el que la densidad de la fase líquida es mayor que la densidad de una de las fases sólidas, lo que resulta en una pendiente negativa de la curva de fusión. S, L y G representan los estados sólido, líquido y gaseoso y los subíndices en S representan dos fases cristalinas distintas. Las líneas continuas representan estados de coexistencia de fase y las líneas verticales y horizontales representan isobaras e isothermas típicas de los experimentos realizados en esta tesis. La línea de coexistencia L-G termina en un punto crítico.

curva de coexistencia son de primer orden. La transición que ocurre en el final de la curva de coexistencia L-G, es decir, en el punto crítico, no presenta calor latente y es clasificada como una transición de fase continua. Las transiciones de fase S-L-G (que esta siendo representada en el diagrama de fases como la linea verde en la fig 1.1) son de primer orden y llamados también transiciones de fase discontinuas, porque presentan discontinuidades en el volumen y la entropía sobre la curva de coexistencia. En esta tesis estudiaremos transiciones de fase de primer orden.

1.1.1. Transición de fases: Energía libre

Una transición de fase ocurre cuando una fase es inestable en las condiciones termodinámicas a las que está sometida, descrita por las variables intensivas (P, T, ρ , etc.). Siempre habrá bajo ciertas condiciones termodinámicas una fase más estable que las otras, es decir una fase mas estable es aquella que minimiza su energía libre.

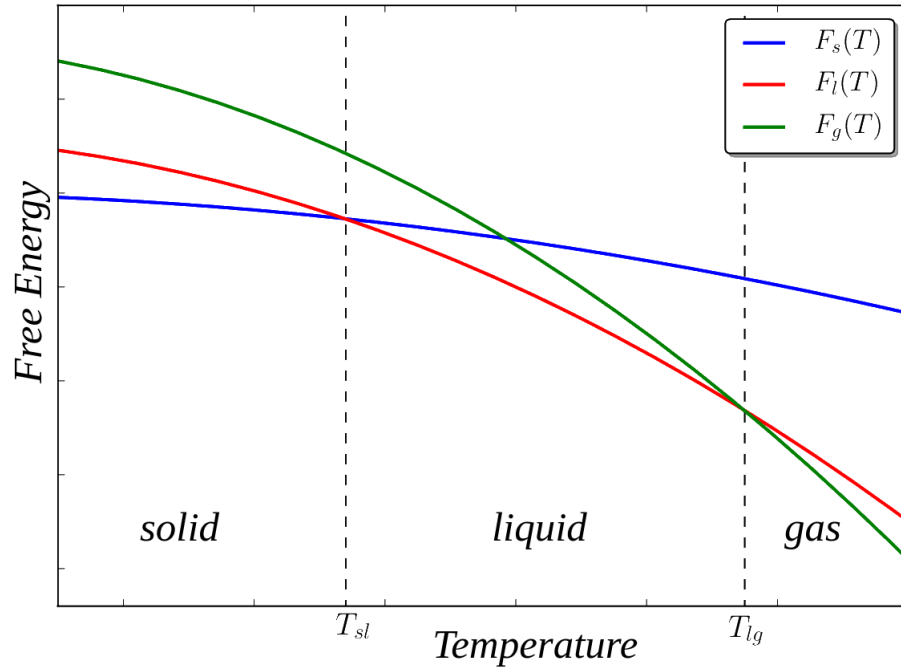


FIGURA 1.2: Curvas de energía libre en función de la temperatura para tres fases diferentes del mismo material. Las transiciones de fase ocurren cuando dos de estas curvas, que representan las energías libres más bajas, se encuentran. Este punto se denomina punto de coexistencia de fases.

En la situación en que existe un control de la temperatura en un sistema de volumen y número partículas fijas, la energía libre de Helmholtz A es mínima, que es definido como:

$$A(V, T) = U - TS, \quad (1.1)$$

donde U es la energía interna, T la temperatura y S la entropía. Por otro lado, si sobre el sistema además de controlar la temperatura también se tiene un control de la presión P , en este caso la energía libre de Gibbs G será mínima

$$G(P, T) = U - TS + PV. \quad (1.2)$$

1.1.2. Coexistencia de fases: Ecuación de Clausius-Clapeyron

Analicemos el fenómeno de la transición de fase S-L-G en función de la temperatura que esta presente en el agua por ejemplo, a bajas temperaturas sabemos que la fase observada será la fase sólida, esto quiere decir que la energía libre de la fase sólida ($F_s(T)$) debe ser menor en comparación a las energías libres de la fase líquida ($F_l(T)$) y fase gaseosa ($F_g(T)$). Si comenzamos un proceso de aumento de la temperatura hasta derretir por completo el hielo, observaremos la formación de la fase líquida, este cambio ocurre a una cierta temperatura T_{sl} , que se denomina como temperatura de fusión, donde las energías libres de la fase sólida y líquida se igualan, $F_s(T_{sl}) = F_l(T_{sl})$ esta igualdad indica la presencia de una coexistencia de fases. Al seguir aumentando la temperatura

observaremos únicamente la fase líquida, que significa que la energía libre de la fase líquida ($F_s(T)$) debe ser menor en comparación a las energías libres de las otras fases, si continuamos aumentando mas la temperatura llegaremos al punto de ebullición del agua, osea de la formación de la fase vapor, la temperatura en la que sucede este cambio de fase, se conoce como temperatura de ebullición T_{lg} , donde las energías libres de la fase líquida y vapor se igualan, $F_l(T_{lg}) = F_v(T_{lg})$ indicando la presencia de otra coexistencia de fases, después de transformar completamente el agua en vapor, osea en temperaturas superiores a $T > T_{lg}$ la fase mas estable será la fase vapor, por tener la menor energía libre entre las tres fases. En la fig 1.2 podemos observar el comportamiento de las curvas de energía libre de cada fase.

La principal característica de estas transiciones de primer orden es que, en los puntos de coexistencia, la primera derivada de la energía libre es discontinua. Por lo tanto, para determinar las curvas de coexistencia y construir el diagrama de fases, es necesario determinar conocer la energía libre para cada fase del material en un intervalo finito de temperatura y/o presiones.

Dos fases que coexisten en equilibrio termodinámico tienen la misma temperatura (T), presión (P), la condición de equilibrio para las dos fases en coexistencia es

$$G_I = G_{II}, \quad (1.3)$$

si seguimos caminando a lo largo de la curva de coexistencia los incrementos en la energía libre de Gibbs de las dos fases deben mantenerse iguales, es decir $dG_I = dG_{II}$, usando la forma diferencial de la energía libre de Gibbs, $dG = -SdT + VdP$ se obtiene:

$$(S_I - S_{II})dT = (V_I - V_{II})dP, \quad (1.4)$$

reordenando la expresión anterior:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(S_I - S_{II})}{(V_I - V_{II})} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (1.5)$$

donde ΔS y ΔV es la diferencia de entropía y volúmenes entre las fases sobre la curva de coexistencia. Aplicando la relación entre el cambio de calor y entropía en un proceso reversible

$$\Delta H = T\Delta S, \quad (1.6)$$

obtenemos la ecuación de Clausius-Clapeyron en su forma estándar:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(H_1 - H_2)}{T(V_1 - V_2)} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (1.7)$$

que describe la inclinación de la curva de coexistencia del diagrama de fases. En el caso de

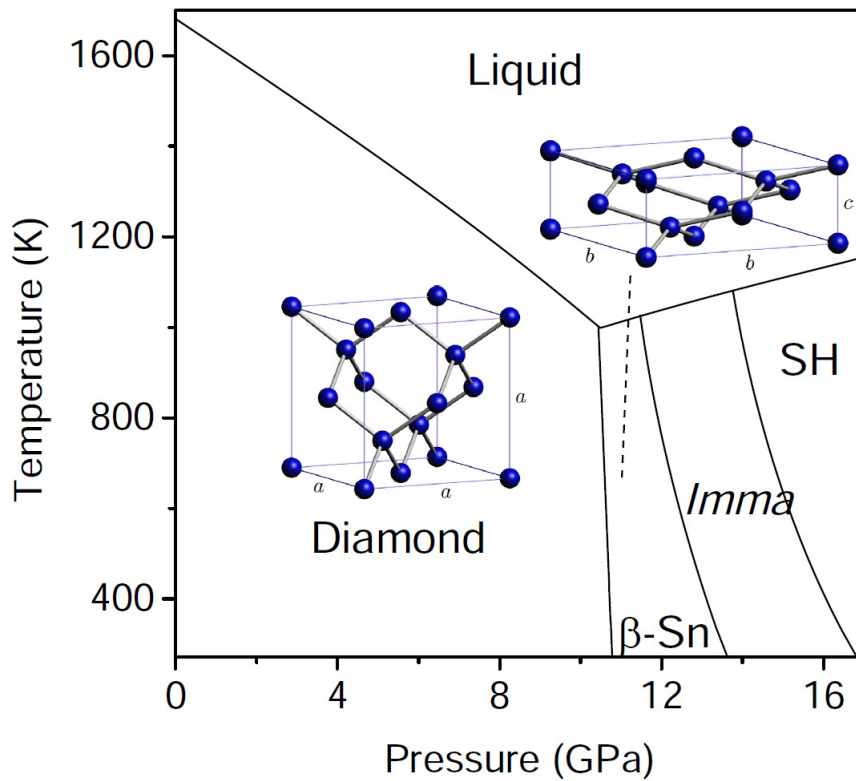


FIGURA 1.3: Diagrama de fases del silicio, fig. adaptada de [3]

la transición L-G la inclinación de la curva de coexistencia es siempre positiva, porque en la ebullición, la entropía y el volumen siempre aumentan. Por otro lado, la inclinación de la curva de coexistencia S-L puede ser positiva o negativa según el aumento o disminución del volumen en la transición. Para la mayoría de las sustancias, el volumen aumenta en la fusión y la inclinación es positiva fig 1.1a, pero para otros, como el agua, silicio y galio, el volumen se contrae en la fusión y la inclinación es negativa fig 1.1b.

1.2. Polimorfismo del silicio

El silicio es sin duda uno de los materiales más estudiados debido a su enorme importancia tecnológica, material polimórfico que presenta diversas estructuras cristalinas en la fase sólida (fig. 1.3). A bajas presiones y temperatura ambiente presenta una estructura cristalina de diamante que denominaremos Si-cd. Al aumentar la presión, la estructura de diamante del silicio se transforma en una estructura β -Tin alrededor de 10 GPa, que denominaremos como Si- β -tin, alrededor de 13 GPa presenta una estructura ortorómbica (grupo espacial Imma) y estructura hexagonal simple (SH) a alrededor de 16 GPa.

1.3. Objetivo de la Tesis de Licenciatura

En esta tesis mostraremos la eficacia de los métodos de no-equilibrio para la determinación del diagrama de fases de un sistema atomístico en general, a través de simulaciones de dinámica molecular. En este caso será seleccionado como material de estudio el silicio, que será descrito por el potencial de Stillinger-Weber, que presenta una relativa complejidad comparado con sistemas mas simples como sistemas descritos por potenciales de Lennard-Jones y también por ser este un modelo altamente documentado, siendo así los resultados y discusiones serán tratados en el capítulo 4. Finalmente, en el capítulo 5 las conclusiones.

Capítulo 2

Simulación atomística

En este capítulo, revisaremos el método computacional conocido como dinámica molecular, será presentando la conexión entre la mecánica estadística y este método computacional, con el objetivo de desenvolver ecuaciones de movimientos que permiten muestrear el ensamble canónico e isobárico-isotérmico.

2.1. El problema de muchos cuerpos

La descripción de las propiedades físicas y químicas de los sistemas atómicos y moleculares es un asunto central que ha ocupado las mentes de los científicos desde los primeros días de la mecánica cuántica. La ecuación de Schrödinger es la base para una descripción completa del problema de muchos cuerpos en la escala atómica, en el régimen no relativista e independiente del tiempo, se tiene que

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E_T\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.1)$$

donde $\mathbf{r} \equiv \{\mathbf{r}_i\}$ corresponde al conjunto de posiciones de los electrones, $\mathbf{R} \equiv \{\mathbf{R}_i\}$ al conjunto de las posiciones nucleares, $\hat{\mathcal{H}}$ es el Hamiltoniano del sistema

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \sum_I -\frac{\hbar^2}{2M_I}\nabla_I^2 + \frac{1}{2}\sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}, \quad (2.2)$$

los dos primeros términos corresponden a la energía cinética y la interacción de Coulomb de los electrones, el tercer y cuarto términos corresponden a la energía cinética y la interacción de Coulomb de los núcleos y el último término representa la interacción entre los electrones y los núcleos. Resolver la ecuación de Schrödinger para un sistema de muchos cuerpos analíticamente o numéricamente es inviable, para resolver este problema debe ser realizada una serie de aproximaciones.

2.1.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Al observar cualquier sistema molecular, dos clases distintas de partículas pueden ser definidas en función de su masa, los núcleos atómicos que son pesados en comparación a los leves electrones. Los núcleos atómicos al tener una inercia mayor se mueven más lentamente en comparación a los electrones, altamente móviles, que reaccionan rápidamente a los cambios dentro del sistema. Estos perfiles de velocidades diferentes llevaron a Max Born y Robert Oppenheimer en 1927[4] a diseñar un método conocido como aproximación de Born-Oppenheimer o aproximación adiabática, en la cual la función de onda de los electrones no es afectada por el movimiento nuclear, en otras palabras el movimiento nuclear no origina ningún tipo de excitaciones electrónicas y los núcleos se mueven en un campo medio formado por la configuración electrónica, que permite desacoplar la función de onda del sistema de electrones y núcleos en dos partes

$$\psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \varphi(\mathbf{R})\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.3)$$

donde $\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ representa la función de onda de los electrones, que depende de la configuración nuclear \mathbf{R} , y $\varphi(\mathbf{R})$ es la función de onda para los núcleos atómicos, bajo esta aproximación la ecuación de Schrödinger para los núcleos es dada por

$$\left(\sum_I -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_0(\mathbf{R}) \right) \varphi(\mathbf{R}) = E \varphi(\mathbf{R}), \quad (2.4)$$

donde E y $\varphi(\mathbf{R})$ son los autovalores y auto-funciones nucleares, respectivamente. $E_0(\mathbf{R})$ corresponde a la denominada **superficie de Energía Potencial de Born-Oppenheimer** que corresponde a la energía del estado fundamental del sistema electrónico cuándo los núcleos están fijos en la configuración \mathbf{R} , esta superficie es calculada resolviendo la ecuación de Schrödinger para los electrones

$$\underbrace{\sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|}}_{\hat{\mathcal{H}}_{BO}} \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = E_0(\mathbf{R}) \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}), \quad (2.5)$$

la aproximación de Born-Oppenheimer simplifica la solución para la ecuación completa de Schrödinger a través de la transformación de la función de onda electrónica en un problema de N electrones que interactúan en un campo de cargas positivas puntuales. Sin embargo, todavía sigue siendo un problema complejo, resolver la ecuación 2.5 para la configuración electrónica en su estado fundamental.

La teoría del funcional de la densidad[1] es una teoría de la mecánica cuántica usada para determinar la energía del estado fundamental de un sistema electrónico de muchos

cuerpos, esta teoría establece que la función de onda del estado fundamental es un funcional de su densidad electrónica $n(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ (asociada a la configuración nuclear), justificados pelos teoremas de Hohenberg-Kohn (1964)[5], siendo que la energía del estado fundamental puede ser escrita como

$$E_0(\mathbf{R}) = \langle \phi_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) | \hat{\mathcal{H}}_{BO} | \phi_0(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \rangle, \quad (2.6)$$

donde $\phi_0(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ corresponde al estado fundamental del sistema electrónico. A partir de la determinación de la densidad electrónica puede hacerse la conexión con la evolución dinámica de un sistema molecular aplicando el teorema de Hellman-Feynman. Este teorema muestra que para la ecuación $\hat{\mathcal{H}}(\lambda)\phi(\lambda) = E(\lambda)\phi(\lambda)$, donde λ es un parámetro se cumple lo siguiente

$$\frac{dE(\lambda)}{d\lambda} = \left\langle \phi(\lambda) \left| \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_{BO}}{\partial \lambda} \right| \phi(\lambda) \right\rangle, \quad (2.7)$$

aplicando el teorema para el Hamiltoniano $\hat{\mathcal{H}}_{BO}(\mathbf{R})$, donde $\lambda \equiv \mathbf{R}$, permite definir la fuerza sobre un átomo I como

$$\mathbf{F}_I(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = -\frac{\partial E_0(\mathbf{R})}{\partial \mathbf{R}_I} = -\left\langle \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \left| \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_{BO}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \phi(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \right\rangle, \quad (2.8)$$

donde $E_0(\mathbf{R})$ es la energía de la superficie de Born-Oppenheimer para el estado fundamental, $\mathbf{F}_I(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ es la fuerza sobre el átomo I considerando todos los efectos de los electrones y núcleos atómicos, podemos reescribir esta ecuación como

$$\mathbf{F}_I(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{J \neq I}^N Z_I Z_J e^2 \frac{\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{R}_J - \mathbf{R}_I|^3} - Z_I \int d\mathbf{r}^3 \underbrace{|\phi(\mathbf{r}; \mathbf{R})|^2 N Z_I e^2}_{n(\mathbf{r})} \frac{\mathbf{r} - \mathbf{R}_I}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|^3}, \quad (2.9)$$

donde el primer termino corresponde a la interacción de las fuerzas de Coulomb debido a los otros núcleos atómicos y el segundo termino a la fuerza ejercida por la densidad electrónica, que puede ser calculada por ejemplo por el método de DFT. A partir de la segunda ley de Newton se puede determinar la evolución de la dinámica de un sistema atómico descrito a través de un tratamiento de primeros principios

$$m_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I, \quad (2.10)$$

método conocido como dinámica molecular ab-initio, en el caso de un enfoque clásico, las fuerzas sobre los átomos son calculadas a través del gradiente de un potencial clásico llamado campo de fuerzas, derivado muchas veces de forma empírica o mediante aproximaciones basados en métodos ab-initios.

2.2. Dinámica Molecular

La Dinámica Molecular (**MD**) se basa en resolver numéricamente la evolución temporal del problema de muchos cuerpos que siguen las leyes de la mecánica clásica. Simulaciones MD son usadas para modelar y analizar sistemas complejos a nivel atómico, en consecuencia, la información que es generada a nivel microscópico, como posiciones e velocidades atómicas, pueden ser convertidas en observables macroscópicos a través del uso de la Mecánica Estadística[2].

La evolución temporal de un sistema aislado puede ser descrita al resolver las ecuaciones de movimiento derivado de la segunda Ley de Newton

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = \mathbf{f}_i, \quad (2.11)$$

describimos el sistema como un conjunto de coordenadas generalizadas ($\mathbf{r} \equiv \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$) y momentos conjugados ($\mathbf{p} \equiv \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$) que definen el espacio de fase ($\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$). Siendo el Hamiltoniano del sistema $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ y las ecuaciones de movimiento de Hamilton

$$\begin{aligned} \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \\ \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial U}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{f}_i, \end{aligned} \quad (2.12)$$

sin embargo, también es necesario escoger el ensamble estadístico en el cual se puede realizar la MD, de tal forma que se pueda calcular un promedio de observables físicos sobre un conjunto de configuraciones que sigan un determinado ensamble, ese conjunto de configuraciones es obtenido de la trayectoria del sistema en el espacio de fase. Por lo tanto, la medida de un observable físico será dado a través de un promedio aritmético de los valores asumidos por el observable físico en cada instante de tiempo. La llamada hipótesis ergódica garantiza el siguiente resultado

$$\langle A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle_{ensemble} = \langle A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)) \rangle_{time} \quad (2.13)$$

donde $\langle A(\mathbf{r}, \mathbf{p}) \rangle_{ensemble} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{p} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}) A(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ es el observable macroscópico, siendo necesario conocer todo el espacio de fase accesible al sistema y $\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ es la densidad de probabilidad del ensamble. el promedio temporal $\langle A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t)) \rangle_{time} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt A(\mathbf{r}(t), \mathbf{p}(t))$, en la practica la integral es reemplazada por un sumatorio, y el tiempo de simulación (τ) debe ser mayor en comparación que el tiempo de relajación de los observables a determinar.

Simulaciones de sistemas aislados (conservativos), formado por N partículas dentro de un volumen fijo, corresponde a un muestreo del ensamble micro-canónico.

Diferentes algoritmos de integración fueron desarrollados[2, 6–8] para integrar numéricamente las ecuaciones de movimiento como: Euler, predictor-corrector, leap-frog e Verlet, donde el principal problema de esos algoritmos es que no son simpléticos (no reversibles temporalmente o no conservan el volumen del espacio de fase del sistema).

Un método general para obtener algoritmos simpléticos fue desarrollado por Tuckerman et al. [9] a través de la formulación de Liouville de la Mecánica Clásica.

Considere un observable f que depende de las posiciones y momentos de cada grado de libertad del sistema, sin dependencia explícita del tiempo. Su derivada temporal puede ser escrita como

$$\dot{f} = \sum_i^N \left[\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial f}{\partial \mathbf{p}_i} \right] = i\mathcal{L}f, \quad (2.14)$$

donde el operador de Liouville es

$$i\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \left[\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] = \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \mathbf{f}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right], \quad (2.15)$$

la solución de la ecuación 2.14 es $f(t) = \exp(i\mathcal{L}t)f(0)$, por lo tanto, la aplicación del operador de evolución temporal $\exp(i\mathcal{L}t)$ propaga la función f en el instante inicial $t = 0$ para un tiempo posterior t ¹

$$\mathbf{x}(t) = e^{i\mathcal{L}t}\mathbf{x}(0), \quad (2.16)$$

para obtener la evolución temporal de una condición inicial $\mathbf{x}(0)$ arbitraria. La aplicación del propagador en este caso no puede ser evaluado exactamente, por lo que se realiza de forma aproximada, note que el operador de Liouville puede ser separado como dos operadores $i\mathcal{L} = i\mathcal{L}_1 + i\mathcal{L}_2$,

$$i\mathcal{L}_1 = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad i\mathcal{L}_2 = \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad (2.17)$$

aplicando el teorema de Trotter, el propagador de Liouville puede ser expresado para pasos de tiempos finitos Δt como

$$e^{i\mathcal{L}\Delta t} = e^{i\mathcal{L}_2 \frac{\Delta t}{2}} e^{i\mathcal{L}_1 \Delta t} e^{i\mathcal{L}_2 \frac{\Delta t}{2}} + \mathcal{O}(\Delta t^3), \quad (2.18)$$

$$\mathbf{x}(\Delta t) = e^{i\mathcal{L}_2 \frac{\Delta t}{2}} e^{i\mathcal{L}_1 \Delta t} e^{i\mathcal{L}_2 \frac{\Delta t}{2}} \mathbf{x}(0), \quad (2.19)$$

¹Este resultado es completamente general y también puede ser aplicado a sistemas extendidos, que abordaremos posteriormente.

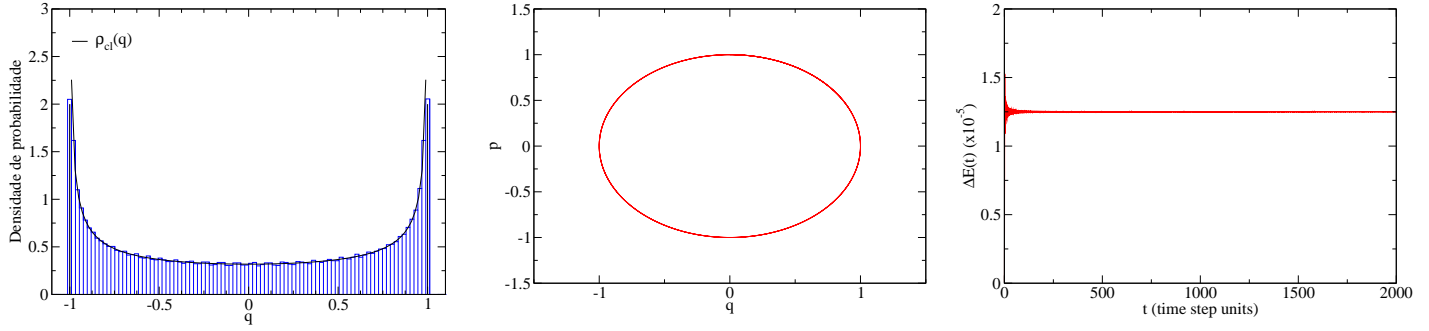


FIGURA 2.1: **(Izquierda)** Densidad de probabilidad para el oscilador armónico en el ensamble NVE usando el algoritmo de Verlet y la curva corresponde al resultado analítico. **(Centro)** Espacio de fase para el oscilador armónico. **(Derecha)** Desviación de la energía total en función del tiempo.

Aplicamos los propagadores en los términos individuales de esta expansión para las posiciones y momentos, obtenemos el conocido algoritmo de integración de Verlet.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{r}_i(\Delta t) &= e^{i\mathcal{L}_2 \frac{\Delta t}{2}} e^{i\mathcal{L}_1 \Delta t} e^{i\mathcal{L}_2 \frac{\Delta t}{2}} \mathbf{r}_i(0) \\
 &= e^{i\mathcal{L}_2 \frac{\Delta t}{2}} e^{i\mathcal{L}_1 \Delta t} \mathbf{r}_i(0) \\
 &= e^{i\mathcal{L}_2 \frac{\Delta t}{2}} \left(\mathbf{r}_i(0) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{p}_i(0) \right) \\
 \mathbf{r}_i(\Delta t) &= \mathbf{r}_i(0) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{p}_i(0) + \frac{\Delta t^2}{2m_i} \mathbf{f}_i(0) \\
 \mathbf{p}_i(\Delta t) &= e^{i\mathcal{L}_2 \frac{\Delta t}{2}} e^{i\mathcal{L}_1 \Delta t} e^{i\mathcal{L}_2 \frac{\Delta t}{2}} \mathbf{p}_i(0) \\
 &= e^{i\mathcal{L}_2 \frac{\Delta t}{2}} e^{i\mathcal{L}_1 \Delta t} \left(\mathbf{p}_i(0) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i(0) \right) \\
 &= e^{i\mathcal{L}_2 \frac{\Delta t}{2}} \left(\mathbf{p}_i(0) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(0)) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{p}_i(0) \right) \\
 \mathbf{p}_i(\Delta t) &= \mathbf{p}_i(0) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(0)) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(\Delta t)), \tag{2.20}
 \end{aligned}$$

donde fue usado la siguiente identidad $\exp(c \frac{\partial}{\partial y}) g(y) = g(y + c)$, que corresponde a un operador de translación. Note que el algoritmo de Verlet puede ser expresado como un procedimiento de tres pasos

$$\begin{aligned}
 \mathbf{p}_i\left(\frac{\Delta t}{2}\right) &= \mathbf{p}_i(0) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(0)) \\
 \mathbf{r}_i(\Delta t) &= \mathbf{r}_i(0) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{p}_i\left(\frac{\Delta t}{2}\right) \\
 \mathbf{p}_i(\Delta t) &= \mathbf{p}_i\left(\frac{\Delta t}{2}\right) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(\Delta t)). \tag{2.21}
 \end{aligned}$$

En seguida ilustramos los resultados del algoritmo de integración de Verlet para el oscilador armónico unidimensional (figura 2.1) con los siguientes parámetros: $\omega = 1$,

$m = 1$, $\Delta t = 0,01$, $x(0) = 0,0$ e $p(0) = 1,0$. La desviación de la energía es calculado como

$$\Delta E(t) = \frac{1}{t} \sum_{k=1}^t \left| \frac{E(k) - E(0)}{E(0)} \right| \quad (2.22)$$

2.2.1. Dinámica Molecular en el ensamble Canónico

La principal desventaja del ensamble micro-canónico es que la condición de energía constante no es aquella en que los experimentos son realizados. Con la finalidad de reproducir condiciones experimentales, es necesario que la MD pueda muestrear otros ensambles, que básicamente controlan otras variables termodinámicas. El ensamble NVT es un ejemplo que caracteriza un sistema en contacto térmico con un reservorio de calor, sin embargo las experiencias son frecuentemente realizadas en condiciones de presión y temperatura constante (ensamble NPT), que significa que el sistema es acoplado a un reservorio térmico y un pistón externo. Resulta necesario el control de la temperatura (termostato) de forma que se pueda muestrear el ensamble canónico en las simulaciones de MD y igualmente el control de la presión (barostato) para reproducir el ensamble isobárico-isotérmico.

Los termostatos mas utilizados que permiten muestrear el ensamble canónico son: el termostato de Nosé-Hoover[10, 11] que es un método de sistema extendido determinista y el termostato de Langevin[12] que es un método estocástico.

2.2.2. Termostato de Nosé-Hoover

Este tipo de termostato es basado en el método de sistema extendido, que introduce grados de libertad adicionales, correspondiente al reservorio térmico, que permite que la energía cinética del sistema pueda fluctuar en torno a la temperatura deseada. Originalmente propuesta por Nosé[10] y siendo modificada por Hoover[11] con el fin de que la dinámica del sistema sea efectuada con variables físicas reales, las ecuaciones de movimiento de Nosé-Hoover son

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{f}_i - \frac{p_\eta}{Q} \mathbf{p}_i, \\ \dot{\eta} &= \frac{p_\eta}{Q}, \\ \dot{p}_\eta &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - dNk_B T, \end{aligned} \quad (2.23)$$

las nuevas variables η y p_η son parámetros que representan la dinámica del termostato, y Q representa la masa del termostato, relacionado a la escala de tiempo en que el reservorio

térmico intercambia calor con el sistema de interés y d es la dimensión del sistema. El espacio de fase del sistema ahora es dado por $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \mathbf{p}, \eta, p_\eta)$, la energía conservada asociada a la dinámica de Nosé-Hoover es

$$\mathcal{H}_{NH}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \eta, p_\eta) = \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \frac{p_\eta^2}{2Q} + dNk_B T \eta, \quad (2.24)$$

donde $\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})$ es el Hamiltoniano del sistema de interés. El sistema descrito por \mathcal{H}_{NH} no es Hamiltoniano, es decir las ecuaciones de movimiento no pueden ser derivadas a partir de \mathcal{H}_{NH} , sin embargo \mathcal{H}_{NH} puede muestrear el ensamble micro-canónico del espacio de fase extendido $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \mathbf{p}, \eta, p_\eta)$, y el sub-espacio de fase de la dinámica de \mathcal{H} del sistema de interés sigue la distribución canónica[10, 11]. Obviamente es necesario obtener un algoritmo de integración para la dinámica de Nosé-Hoover, para este fin podemos usar la formulación de Liouville que fue presentada anteriormente, el operador Liouville en este caso es

$$i\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \left[\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] + \dot{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta} + \dot{p}_\eta \frac{\partial}{\partial p_\eta} = i\mathcal{L}_1 + i\mathcal{L}_2 + i\mathcal{L}_{NH}, \quad (2.25)$$

donde $i\mathcal{L}_1$ y $i\mathcal{L}_2$ son dado por la ecuación 2.17, y el operador $i\mathcal{L}_{NH}$ es

$$i\mathcal{L}_{NH} = \sum_{i=1}^N -\frac{p_\eta}{Q} \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{p_\eta}{Q} \frac{\partial}{\partial \eta} + \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - dNk_B T \right] \frac{\partial}{\partial p_\eta}, \quad (2.26)$$

la propagación del sistema en un paso de tiempo finito Δt puede ser escrito como

$$\mathbf{x}(\Delta t) = e^{i\mathcal{L}\Delta t} \mathbf{x}(0) = e^{i\mathcal{L}_1\Delta t + i\mathcal{L}_2\Delta t + i\mathcal{L}_{NH}\Delta t} \mathbf{x}(0), \quad (2.27)$$

siendo el propagador del sistema igual a

$$e^{i\mathcal{L}_1\Delta t + i\mathcal{L}_2\Delta t + i\mathcal{L}_{NH}\Delta t} = e^{i\mathcal{L}_{NH}\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_1\Delta t + i\mathcal{L}_2\Delta t} e^{i\mathcal{L}_{NH}\Delta t/2} + \mathcal{O}(\Delta t^3), \quad (2.28)$$

el término $e^{i\mathcal{L}_1\Delta t + i\mathcal{L}_2\Delta t}$ es el propagador de Verlet que fue presentado anteriormente (ecuación 2.18) y el término $e^{i\mathcal{L}_{NH}\Delta t/2}$ es la acción del termostato de Nosé-Hoover en el sistema de interés, que puede ser separado en 3 propagadores, siendo aproximado a través del teorema de Trotter como

$$e^{i\mathcal{L}_{NH}\Delta t/2} = e^{i\mathcal{L}_3\Delta t/2 + i\mathcal{L}_4\Delta t/2 + i\mathcal{L}_5\Delta t/2} = e^{i\mathcal{L}_5\Delta t/4} e^{i\mathcal{L}_4\Delta t/4} e^{i\mathcal{L}_3\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_4\Delta t/4} e^{i\mathcal{L}_5\Delta t/4}, \quad (2.29)$$

$$i\mathcal{L}_3 = \sum_{i=1}^N -\frac{p_\eta}{Q} \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad i\mathcal{L}_4 = \dot{\eta} \frac{\partial}{\partial \eta}, \quad i\mathcal{L}_5 = \dot{p}_\eta \frac{\partial}{\partial p_\eta}, \quad (2.30)$$

$i\mathcal{L}_3$ describe el acoplamiento entre el sistema de interés y el reservorio térmico, $i\mathcal{L}_4$ y $i\mathcal{L}_5$ son los propagadores del termostato que actúan como operadores de translación, note que $i\mathcal{L}_4$ y $i\mathcal{L}_5$ conmutan.

La propagación del espacio de fase asociado a la dinámica de Nosé-Hoover es

$$\mathbf{x}(\Delta t) = \overbrace{e^{iL_5\Delta t/4} e^{iL_4\Delta t/4} e^{iL_3\Delta t/2} e^{iL_4\Delta t/4} e^{iL_5\Delta t/4}}^{NH\text{-termostato}} \overbrace{e^{iL_2\frac{\Delta t}{2}} e^{iL_1\Delta t} e^{iL_2\frac{\Delta t}{2}}}^{Verlet} \underbrace{e^{iL_5\Delta t/4} e^{iL_4\Delta t/4} e^{iL_3\Delta t/2} e^{iL_4\Delta t/4} e^{iL_5\Delta t/4}}_{NH\text{-termostato}} \mathbf{x}(0), \quad (2.31)$$

de forma equivalente al algoritmo de Verlet el propagador $i\mathcal{L}_{NH}$ actúa de la siguiente forma: primero propaga las variables del termostato para luego escalar la velocidades de las partículas a la temperatura deseada, y luego es seguido por la integración de Verlet, finalmente el propagador $i\mathcal{L}_{NH}$ actúa nuevamente, dejando el sistema en la temperatura deseada

$$\begin{aligned} p_\eta(\Delta t/4) &= p_\eta(0) + \frac{\Delta t}{4} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2(0)}{m_i} - dNk_B T \right) \\ \eta(\Delta t/2) &= \eta(0) + \frac{\Delta t}{2Q} p_\eta(\Delta t/4) \\ \tilde{\mathbf{p}}_i(\Delta t/2) &= \mathbf{p}_i(0) e^{-\frac{\Delta t}{2Q} p_\eta(\Delta t/4)} \\ p_\eta(\Delta t/2) &= p_\eta(\Delta t/4) + \frac{\Delta t}{4} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i^2(\Delta t/2)}{m_i} - dNk_B T \right) \\ \mathbf{p}_i(\Delta t/2) &= \tilde{\mathbf{p}}_i(\Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(0)) \\ \mathbf{r}_i(\Delta t) &= \mathbf{r}_i(0) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{p}_i(\Delta t/2) \\ \tilde{\mathbf{p}}_i(\Delta t) &= \mathbf{p}_i(\Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(\Delta t)) \\ p_\eta(3\Delta t/4) &= p_\eta(\Delta t/2) + \frac{\Delta t}{4} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\tilde{\mathbf{p}}_i^2(\Delta t)}{m_i} - dNk_B T \right) \\ \eta(\Delta t) &= \eta(\Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2Q} p_\eta(3\Delta t/4) \\ \mathbf{p}_i(\Delta t) &= \tilde{\mathbf{p}}_i(0) e^{-\frac{\Delta t}{2Q} p_\eta(3\Delta t/4)} \\ p_\eta(\Delta t) &= p_\eta(3\Delta t/4) + \frac{\Delta t}{4} \left(\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2(\Delta t)}{m_i} - dNk_B T \right). \end{aligned} \quad (2.32)$$

El termostato de Nosé-Hoover es ampliamente utilizado en las simulaciones de dinámica molecular en el ensamble canónico, a pesar de las dificultades en muestrear correctamente el oscilador armónico, este problema es ilustrado en la figura 2.2, aplicando el algoritmo de integración 2.32 para un oscilador armónico unidimensional con los siguientes parámetros

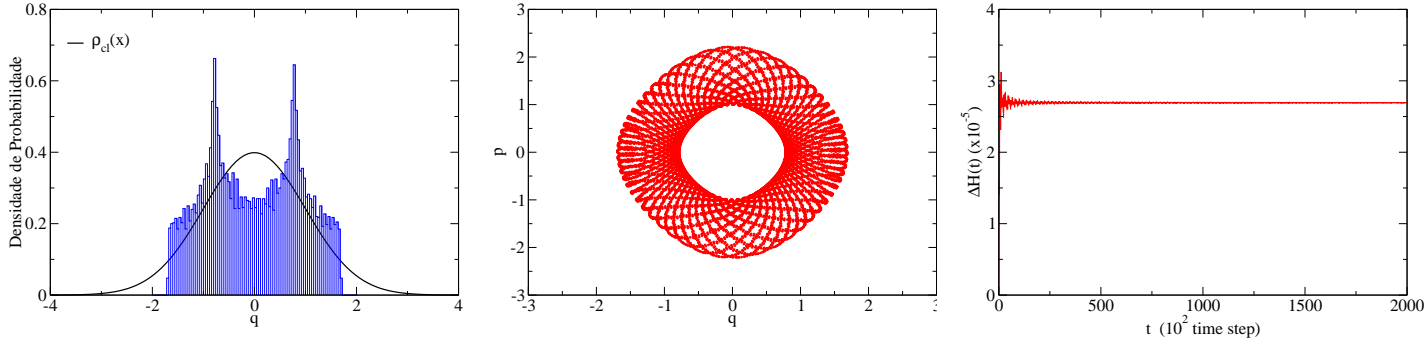


FIGURA 2.2: **(Izquierda)** Densidad de probabilidad para el oscilador armónico en el ensemble NVT usando el algoritmo 2.32, la línea negra es el resultado analítico. **(Centro)** Espacio de fase efectuado por la dinámica de Nosé-Hoover. **(Derecha)** Desviación de la energía total en función del tiempo.

$\omega = 1$, $m = 1$, $k_B T = 1$, $\Delta t = 0,01$, $q(0) = 0,0$, $p(0) = 1,0$, $Q = 1,0$, $\eta = 0,0$ e $p_\eta = 0,0$. A pesar que el algoritmo presenta estabilidad numérica (ver figura 2.2 Derecha), la distribución de la densidad de probabilidad de la posición no corresponde con la que es prevista teóricamente. La desviación de la energía del sistema es calculado como

$$\Delta \mathcal{H}_{NH}(t) = \frac{1}{t} \sum_{k=1}^t \left| \frac{\mathcal{H}_{NH}(k) - \mathcal{H}_{NH}(0)}{\mathcal{H}_{NH}(0)} \right|, \quad (2.33)$$

Para resolver ese problema Martyna et al. [13] propusieron una modificación a la dinámica de Nosé-Hoover, que es consiste en considerar no apenas un único termostato, y si, una cadena de termostatos, aumentando la ergodicidad de la dinámica. Esta **nueva** dinámica es conocida con el nombre de **Cadena de Nosé-Hoover (NHC)**, resultando en las siguientes ecuaciones de movimiento

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{f}_i - \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i \\ \dot{\eta}_j &= \frac{p_{\eta_j}}{Q_j} \quad j = 1, \dots, M \\ \dot{p}_{\eta_1} &= \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - dN k_B T \right] - \frac{p_{\eta_2}}{Q_2} p_{\eta_1} \\ \dot{p}_{\eta_j} &= \left[\frac{\mathbf{p}_{\eta_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - k_B T \right] - \frac{p_{\eta_{j+1}}}{Q_{j+1}} p_{\eta_j} \quad j = 2, \dots, M-1 \\ \dot{p}_{\eta_M} &= \left[\frac{\mathbf{p}_{\eta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T \right], \end{aligned} \quad (2.34)$$

en este método, el espacio de fase del sistema es complementado por un conjunto de nuevas variables η_1, \dots, η_M y $p_{\eta_1}, \dots, p_{\eta_M}$ en referencia a los M termostatos que sirven para

dirigir las fluctuaciones de la energía cinética, de tal forma que se obtenga la distribución canónica. Las ecuaciones de movimiento 2.34 conservan,

$$\mathcal{H}_{NHC} = \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \sum_{j=1}^N \frac{p_{\eta_j}^2}{2Q_j} + dNk_B T \eta_1 + k_B T \sum_{j=2}^M \eta_j, \quad (2.35)$$

nuevamente es necesario desarrollar un algoritmo de integración numérico para las ecuaciones de la dinámica NHC, siendo importante usar el teorema de Liouville para este nuevo espacio de fase y obtener un algoritmo de integración reversible temporalmente, ya que un abordaje en series de Taylor no garantizan desviaciones mínimas de la energía del sistema en estudio. Comenzamos por escribir el operador de Liouville correspondiente a la dinámica de NHC

$$i\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \left[\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] + \sum_{j=1}^M \left[\dot{\eta}_j \frac{\partial}{\partial \eta_j} + \dot{p}_{\eta_j} \frac{\partial}{\partial p_{\eta_j}} \right] = i\mathcal{L}_1 + i\mathcal{L}_2 + i\mathcal{L}_{NHC}, \quad (2.36)$$

donde

$$\begin{aligned} i\mathcal{L}_{NHC} &= \sum_{i=1}^N -\frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \sum_{j=1}^M \frac{p_{\eta_j}}{Q_j} \frac{\partial}{\partial \eta_j} + \sum_{j=1}^{M-1} \left(G_j - p_{\eta_j} \frac{p_{\eta_{j+1}}}{Q_{j+1}} \right) \frac{\partial}{\partial p_{\eta_j}} + G_M \frac{\partial}{\partial p_{\eta_M}}, \\ G_1 &= \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - dNk_B T, \\ G_j &= \frac{p_{\eta_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - k_B T, \end{aligned} \quad (2.37)$$

la propagación del espacio de fase del sistema ($\mathbf{x}=(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \eta_1, \dots, \eta_M \text{ e } p_{\eta_1}, \dots, p_{\eta_M})$) por un paso de tiempo finito Δt , resulta en

$$\mathbf{x}(\Delta t) = \overbrace{e^{i\mathcal{L}_{NHC}\Delta t/2}}^{NHC\text{-termostato}} \overbrace{e^{i\mathcal{L}_2\frac{\Delta t}{2}} e^{i\mathcal{L}_1\Delta t} e^{i\mathcal{L}_2\frac{\Delta t}{2}}}^{Verlet} \overbrace{e^{i\mathcal{L}_{NHC}\Delta t/2}}^{NHC\text{-termostato}} \mathbf{x}(0), \quad (2.38)$$

note que el esquema es similar al algoritmo de integración de Nosé-Hoover (ecuación 2.31), el operador $i\mathcal{L}_{NHC}$ contiene muchos mas términos, siendo necesario desdoblar el propagador $e^{i\mathcal{L}_{NHC}}$, método presentado en el artículo de Tuckerman et al. [14], donde es utilizado el método propuesto por Suzuki-Yoshida[15, 16] para desdoblar ese tipo de operadores.

A continuación ilustramos el problema del oscilador armónico unidimensional usando la dinámica NHC con apenas dos termostatos, con los siguientes parámetros $\omega = 1$, $m = 1$, $k_B T = 1$, $\Delta t = 0,01$, $q(0) = 0,01$, $p(0) = 0,0$, $\eta_1 = \eta_2 = 0,0$, $p_{\eta_1} = p_{\eta_2} = 0,0$, Q_1 y Q_2 , las masas de los termostatos son escogidos en base al criterio propuesto por Martyna et al. [13], mostrando que una opción óptima sigue a siguiente regla

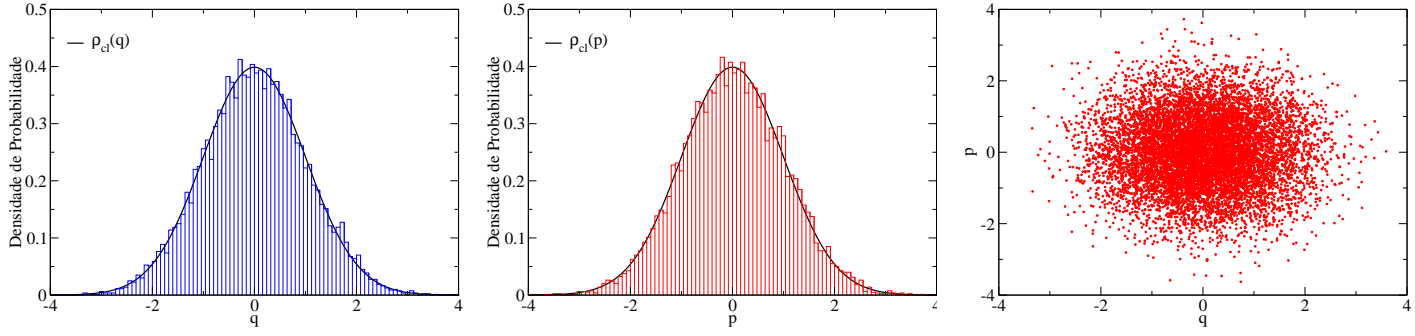


FIGURA 2.3: **(Izquierda)** Densidad de probabilidad de la posición y **(Centro)** del momento para el oscilador armónico utilizando las ecuaciones de movimiento 2.34, a línea negra representa el resultado analítico. **(Derecha)** Espacio de fase explorado por la dinámica NHC.

$$\begin{aligned} Q_1 &= dNk_B T \tau^2, \\ Q_j &= k_B T \tau^2, \quad j = 2, \dots, M \end{aligned} \quad (2.39)$$

donde τ es la escala de tiempo de relajación del termostato. Es recomendable ser igual a la escala de tiempo característico del sistema, que no es simple de determinar, en la práctica en las simulaciones MD, una opción razonable es que $\tau \geq 20\Delta t$. Como puede ser observado en la figura 2.3 la dinámica NHC consigue muestrear correctamente el ensamble canónico.

Sin embargo, el problema de muestrear correctamente el espacio de fases de un conjunto de osciladores armónico todavía persiste. Para resolver este problema, es necesario considerar una cadena de termostato de Nosé-Hoover para cada grado de libertad de cada partícula, este esquema se conoce como **Cadena masiva de Nosé-Hoover** ([17]). En la práctica, con solo dos termostatos para cada grado de libertad, es posible generar la distribución canónica para un conjunto de osciladores armónicos, esto es de vital importancia en para el estudio de sólidos cristalinos, y debe tenerse en cuenta que este esquema no es fácil de implementar y tiene un alto costo computacional.

Métodos estocásticos basados en la dinámica de Langevin también pueden ser usados para muestrear el ensamble canónico, siendo mucho más fácil de implementar y más barato computacionalmente en comparación con la cadena masiva de Nosé-Hoover. El método incluye fuerzas estocásticas para modelar la interacción del sistema de partículas con el baño térmico, permitiendo al sistema explorar de forma eficiente el espacio de fase del sistema probando ser ergódico en las mas difíciles situaciones.

2.2.3. Termostato de Langevin

Un método simple que consigue muestrear eficientemente el ensamble canónico es realizado a través de la dinámica de Langevin[2], utilizando las siguientes ecuaciones de movimiento:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{f}_i - \gamma \mathbf{p}_i + \mathbf{R}_i,\end{aligned}\tag{2.40}$$

donde γ es el coeficiente de fricción que representa la amortiguación viscosa debido a las partículas ficticias del baño térmico, \mathbf{R}_i es una fuerza aleatoria que representa el efecto de las colisiones con estas partículas ficticias. El coeficiente de fricción está relacionado con las fluctuaciones de la fuerza aleatoria a través del teorema de fluctuación-disipación, y la fuerza aleatoria obedece a los procesos gaussianos de ruido blanco, a través de las siguientes propiedades:

$$\begin{aligned}\langle R_{i\alpha}(t) \rangle &= 0, \\ \langle R_{i\alpha}(t) R_{i\beta}(t') \rangle &= 2mk_B T \gamma \delta(t - t').\end{aligned}\tag{2.41}$$

Las ecuaciones de la dinámica de Langevin 2.40 son equivalentes a las ecuaciones de Fokker-Planck para la densidad de probabilidad[18, 19] en el espacio de fase $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t)}{\partial t} &= i\mathcal{L}_{LD} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}), \\ i\mathcal{L}_{LD} &= \sum_i^N \left[\mathbf{f}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \gamma \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot (\mathbf{p}_i + m_i k_B T \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}) \right],\end{aligned}\tag{2.42}$$

donde \mathcal{L}_{LD} corresponde al operador de la dinámica de Langevin, donde la solución estacionaria corresponde a la distribución canónica

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; t) = \rho_{NVT}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \frac{e^{-\beta(K+U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N))}}{\mathcal{Z}},\tag{2.43}$$

la solución para un paso de tiempo finito es:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \Delta t) = e^{i\mathcal{L}_{LD}\Delta t} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}; 0),\tag{2.44}$$

podemos notar que la dinámica del ensamble micro-canónico es recuperado cuando $\gamma = 0$. En este caso, podemos escribir el operador de la dinámica de Langevin como la contribución de tres operadores de manera similar a lo que se efectuó anteriormente en la dinámica

de Nosé-Hoover

$$i\mathcal{L}_{LD} = i\mathcal{L}_1 + i\mathcal{L}_2 + i\mathcal{L}_\gamma, \quad (2.45)$$

donde $i\mathcal{L}_1$ e $i\mathcal{L}_2$ son los operadores dados por la ecuación 2.17, que representa la parte determinista del sistema, y finalmente:

$$i\mathcal{L}_\gamma = \sum_i^N -\gamma \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot (\mathbf{p}_i + m_i k_B T \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}), \quad (2.46)$$

representa la termalización estocástica de la dinámica de Langevin[19], siendo posible aproximar el propagador de la dinámica de Langevin de la siguiente forma:

$$e^{i\mathcal{L}_{LD}\Delta t} \approx e^{i\mathcal{L}_\gamma\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_2\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_1\Delta t} e^{i\mathcal{L}_2\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_\gamma\Delta t/2}, \quad (2.47)$$

en este caso el espacio de fase es compuesto únicamente por las posiciones y momentos de las partículas del sistema, siendo propagado de la siguiente forma:

$$\mathbf{x}(\Delta t) = \underbrace{e^{i\mathcal{L}_\gamma\Delta t/2}}_{\text{Langevin-termostato}} \underbrace{e^{i\mathcal{L}_2\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_1\Delta t} e^{i\mathcal{L}_2\Delta t/2}}_{\text{Verlet}} \underbrace{e^{i\mathcal{L}_\gamma\Delta t/2}}_{\text{Langevin-termostato}} \mathbf{x}(0), \quad (2.48)$$

este esquema funciona de forma similar al algoritmo de integración de la dinámica de de Nosé-Hoover, donde el algoritmo de integración[12, 19] es:

$$\begin{aligned} \mathbf{p}_i(\Delta t/4) &= e^{-\gamma\Delta t/2} \mathbf{p}_i(0) + \sqrt{(1 - e^{-\gamma\Delta t}) m k_B T} \mathbf{R}_i \\ \mathbf{p}_i(\Delta t/2) &= \mathbf{p}_i(\Delta t/4) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(0)) \\ \mathbf{r}_i(\Delta t) &= \mathbf{r}_i(0) + \frac{\Delta t}{m_i} \mathbf{p}_i(\Delta t/2) \\ \mathbf{p}_i(3\Delta t/4) &= \mathbf{p}_i(\Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(\Delta t)) \\ \mathbf{p}_i(\Delta t) &= e^{-\gamma\Delta t/2} \mathbf{p}_i(3\Delta t/4) + \sqrt{(1 - e^{-\gamma\Delta t}) m k_B T} \mathbf{R}'_i, \end{aligned} \quad (2.49)$$

donde \mathbf{R}_i e \mathbf{R}'_i son dos números aleatorios de distribución Gaussiana independientes. A continuación ilustramos el resultado de la dinámica de Langevin en el caso del oscilador armónico unidimensional, con los siguientes parámetros $\omega = 1$, $m = 1$, $k_B T = 1$, $\Delta t = 0,01$, $q(0) = 0,0$, $p(0) = 0,0$ e $\gamma = 0,1$.

De manera análoga a los métodos de control de temperatura, los primeros intentos de regular la presión en simulaciones MD, implican escalar el volumen del sistema periódicamente o gradualmente en un valor proporcional a la diferencia entre la presión instantánea y la presión externa, escalando las posiciones de las partículas del sistema durante la simulación [20], previniendo problemas de cavilación ².

²Estos métodos no generan trayectorias consistentes con el ensamble isobárico-isotérmico.

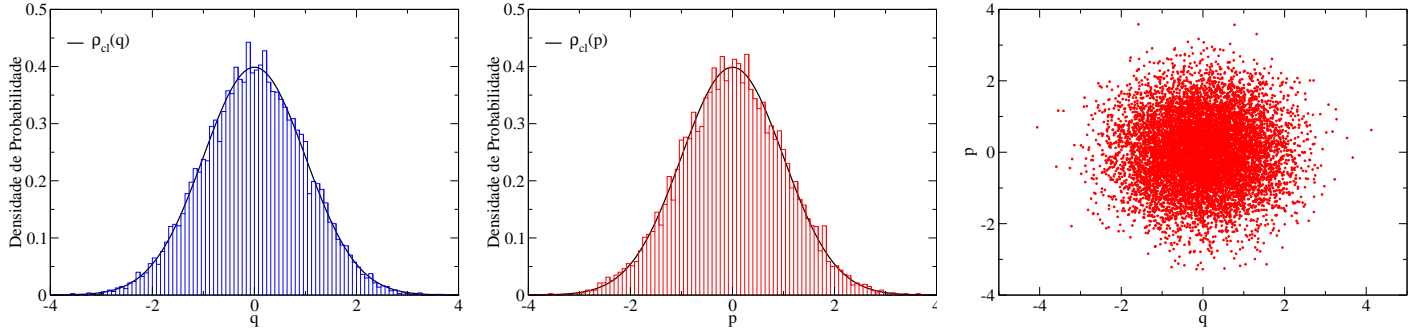


FIGURA 2.4: **(Izquierda)** Densidad de probabilidad de la posición y **(Centro)** el momento lineal para el oscilador armónico utilizando las ecuaciones de movimiento 2.40, en negro los resultados analíticos. **(Derecha)** Espacio de fases desarrollado por la dinámica de Langevin.

2.2.4. Barostato de Andersen-Hoover

La idea de incorporar el volumen en el espacio de fase como un grado de libertad adicional conjuntamente con su momento conjugado, de tal forma que se obtenga un control de la presión sobre el sistema, fue introducido por primera vez por Andersen Andersen [21]. Esta idea inspiró los otros métodos de sistema de fase extendido [10, 11]. En el método original de Andersen, el volumen V es tratado como una coordenada dinámica extra, con masa ficticia W (masa del pistón) y velocidad \dot{V} . Las posiciones \mathbf{s}_i y velocidades $\dot{\mathbf{s}}_i$ son escaladas en este método. Andersen postuló la siguiente Lagrangiana de un sistema sujeto a una presión hidrostática

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{s}}_i^2 V^{2/3} + \frac{1}{2} W \dot{V}^2 - U(\{\mathbf{s}_i V^{1/3}\}) - P_{ext} V, \quad (2.50)$$

donde U representa la energía potencial de las partículas, P_{ext} es la presión externa. Una descripción Hamiltoniana es más adecuada en esta situación, por que es necesario un observable para muestrear el espacio de fase del sistema, de las ecuaciones de Lagrange

$$\begin{aligned} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{s}}_i} &= m_i \dot{\mathbf{s}}_i V^{2/3} \Rightarrow \boldsymbol{\pi}_i, \\ \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{V}} &= W \dot{V} \Rightarrow P_V, \end{aligned} \quad (2.51)$$

el hamiltoniano de Andersen es calculado utilizando la definición usual de \mathcal{H} como la transformación de Legendre de \mathcal{L} :

$$\mathcal{H}_{Andersen}(\mathbf{s}, \boldsymbol{\pi}, V, P_V) = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} V^{2/3} \frac{\boldsymbol{\pi}_i^2}{m_i} + U(\{\mathbf{s}_i V^{1/3}\}) + \frac{1}{2} \frac{P_V^2}{W} + P_{ext} V, \quad (2.52)$$

donde π_i y P_V son los momentos conjugados de la posición y el volumen, respectivamente, el parámetro W es determinado por una relación similar a la ecuación 2.39

$$W = (3N + 1)k_B T \tau_b^2, \quad (2.53)$$

donde τ_b es la escala de tiempo para el movimiento del volumen. El factor $3N + 1$ surge porque el barostato escala todas las partículas $3N$ y el volumen. Las ecuaciones de movimiento pueden ser deducidas a partir del Hamiltoniano de Andersen que permiten generar el ensamble isobárico-isoentálpico, como es mas conveniente trabajar con variables físicas reales las ecuaciones de movimiento son

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{1}{3} \frac{\dot{V}}{V} \mathbf{r}_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{f}_i - \frac{1}{3} \frac{\dot{V}}{V} \mathbf{p}_i \\ \dot{V} &= \frac{P_V}{W} \\ \dot{P}_V &= \frac{1}{3V} \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i \right] - P_{ext}, \end{aligned} \quad (2.54)$$

note que la ecuación de movimiento para P_V es simplemente la diferencia entre la presión instantánea calculada usando el teorema de Virial y la presión externa. A pesar que las ecuaciones 2.54 conservan la energía del sistema no pueden ser derivados a partir del Hamiltoniano de Andersen

$$\mathcal{H}_{Andersen}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, V, P_V) = \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \frac{P_V^2}{2W} + P_{ext}V, \quad (2.55)$$

determinamos la función de partición del sistema:

$$\mathcal{Z}_{NPH} = \int dP_V \int_0^\infty dV \int d\mathbf{p} \int_V d\mathbf{r} \delta\left(\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \frac{P_V^2}{2W} + P_{ext}V - H\right), \quad (2.56)$$

observamos que el argumento de la función delta de Dirac en la función de partición (ecuación 2.56) difiere de la entalpía del sistema por un factor $\frac{P_V^2}{2W}$, según el principio de equipartición $\langle \frac{P_V^2}{2W} \rangle = \frac{1}{2}k_B T$, esta contribución puede ser desconsiderada debido al grande número de partículas.

Sin embargo estas ecuaciones de movimiento para el barostato acoplados con la dinámica de Nosé-Hoover no reproducen el ensamble NPT. Para resolver ese problema Martyna et al. [22] propusieron la siguiente modificación, basada en el hecho que las ecuaciones de movimiento para sistemas no-Hamiltonianos deben presentar compresibilidad

no nula[13], las ecuaciones de movimiento para el barostato modificadas son

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{f}_i - \left(1 + \frac{d}{N_f}\right) \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i \\ \dot{V} &= \frac{dV}{W} p_\epsilon \\ \dot{p}_\epsilon &= dV \left(P^{int} - P_{ext} \right) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i},\end{aligned}\tag{2.57}$$

donde fue introducido una nueva variable $\epsilon = \frac{1}{d} \ln(V/V_0)$ relacionado al volumen del sistema, y su momento conjugado definido como $p_\epsilon = W\dot{\epsilon}$, d es la dimensión del sistema, N_f es el número de grados de libertad, P_{int} es la presión instantánea del sistema

$$P^{int} = \frac{1}{dV} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i \cdot \mathbf{r}_i - dV \frac{\partial U}{\partial V} \right].\tag{2.58}$$

La integración de las ecuaciones de movimiento del barostato de Andersen-Hoover, puede ser realizado usando el siguiente operador de Liouville

$$i\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \left[\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] + \dot{\epsilon} \frac{\partial}{\partial \epsilon} + \dot{p}_\epsilon \frac{\partial}{\partial p_\epsilon} = i\mathcal{L}_1 + i\mathcal{L}_2 + i\mathcal{L}_\epsilon + i\mathcal{L}_{p_\epsilon},\tag{2.59}$$

donde

$$\begin{aligned}i\mathcal{L}_1 &= \sum_{i=1}^N \left[\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i \right] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i}, & i\mathcal{L}_2 &= \sum_{i=1}^N \left[\mathbf{f}_i + \frac{\alpha p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i \right] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}, \\ i\mathcal{L}_\epsilon &= \frac{p_\epsilon}{W} \frac{\partial}{\partial \epsilon} & i\mathcal{L}_{p_\epsilon} &= G_\epsilon \frac{\partial}{\partial p_\epsilon}, \\ G_\epsilon &= \alpha \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i \cdot \mathbf{f}_i - dV \frac{\partial U}{\partial V} - P_{ext} V, & \alpha &= 1 + d/N_f\end{aligned}\tag{2.60}$$

el propagador puede ser factorizado como

$$e^{i\mathcal{L}\Delta t} = e^{i\mathcal{L}_{p_\epsilon}\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_2\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_\epsilon\Delta t} e^{i\mathcal{L}_1\Delta t} e^{i\mathcal{L}_2\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_{p_\epsilon}\Delta t/2},\tag{2.61}$$

los operadores $i\mathcal{L}_\epsilon$ e $i\mathcal{L}_{p_\epsilon}$ actúan como los operadores de translación, los operadores $i\mathcal{L}_1$ y $i\mathcal{L}_2$ [14] no corresponde a una integración de Verlet, debido al acoplamiento con el

barostato, la solución debido a la propagación del operador $i\mathcal{L}_1$ es

$$\mathbf{r}_i(\Delta t) = \mathbf{r}_i(0)e^{p_\epsilon \Delta t/W} + \Delta t \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \frac{\sinh(p_\epsilon \Delta t/2W)}{p_\epsilon \Delta t/2W} e^{p_\epsilon \Delta t/2W}, \quad (2.62)$$

y para el operador $i\mathcal{L}_2$

$$\mathbf{p}_i(\Delta t/2) = \mathbf{p}_i(0)e^{-\alpha p_\epsilon \Delta t/2W} + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i \frac{\sinh(\alpha p_\epsilon \Delta t/4W)}{\alpha p_\epsilon \Delta t/4W} e^{-\alpha p_\epsilon \Delta t/4W}, \quad (2.63)$$

en la práctica, el factor $\sinh(x)/x$ debe ser evaluado por una serie de potencias³ para evitar inestabilidades numéricas para pequeños valores de x . En este caso el espacio de fase es compuesto por $\mathbf{x} = (\mathbf{r}, \mathbf{p}, \epsilon, p_\epsilon)$, siendo propagado de la siguiente forma:

$$\mathbf{x}(\Delta t) = e^{i\mathcal{L}_{p_\epsilon} \Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_2 \Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_\epsilon \Delta t} e^{i\mathcal{L}_1 \Delta t} e^{i\mathcal{L}_2 \Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_{p_\epsilon} \Delta t/2} \mathbf{x}(0), \quad (2.64)$$

el algoritmo de integración puede ser escrito como

$$\begin{aligned} p_\epsilon(\Delta t/2) &= p_\epsilon(0) + \frac{\Delta t}{2} G_\epsilon[\mathbf{r}_i(0), \mathbf{p}_i(0), \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(0)), V(0)] \\ \mathbf{p}_i(\Delta t/2) &= \mathbf{p}_i(0)e^{-\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/2W} + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(0)) \frac{\sinh(\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/4W)}{\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/4W} e^{-\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/4W} \\ \mathbf{r}_i(\Delta t) &= \mathbf{r}_i(0)e^{p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/W} + \Delta t \frac{\mathbf{p}_i(\Delta t/2)}{m_i} \frac{\sinh(p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/2W)}{p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/2W} e^{p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/2W} \\ V(\Delta t) &= V(0)e^{\Delta t p_\epsilon(\Delta t/2)d/W} \\ \mathbf{p}_i(\Delta t) &= \mathbf{p}_i(\Delta t/2)e^{-\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/2W} + \frac{\Delta t}{2} \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(\Delta t)) \frac{\sinh(\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/4W)}{\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/4W} e^{-\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/4W} \\ p_\epsilon(\Delta t) &= p_\epsilon(\Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2} G_\epsilon[\mathbf{r}_i(\Delta t), \mathbf{p}_i(\Delta t), \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(\Delta t)), V(\Delta t)], \end{aligned} \quad (2.65)$$

2.2.5. Baróstato de Parrinello-Rahman

El método de Andersen permite que el volumen de la simulación fluctúe isotrópicamente en todas las direcciones, adecuado para simulaciones de líquidos o sólidos isotrópicos, sin embargo la mayoría de sólidos cristalinos sufren variaciones en el volumen y su forma, debido hecho que de tener estructura anisotrópica generalmente, Parrinello y Rahman[23] modificaron el método propuesto por Andersen para que la caja de simulación también pueda alterar su forma. En este caso los vectores de la caja \mathbf{A} , \mathbf{B} y \mathbf{C} son dispuestos en una matriz \mathbf{h}

$$\mathbf{h} = \begin{pmatrix} A_x & B_x & C_x \\ A_y & B_y & C_y \\ A_z & B_z & C_z \end{pmatrix} \quad (2.66)$$

³La expansión en series de Taylor para $\sinh(x)/x \approx \sum_{i=0}^5 a_{2i} x^{2i}$ donde $a_0 = 1$, $a_2 = 1/6$, $a_4 = 1/120$, $a_6 = 1/5040$, $a_8 = 1/362880$, $a_{10} = 1/39916800$.

la langrangiana de Parrinello-Rahman para el sistema sobre presión hidrostática es

$$\mathcal{L} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m_i \dot{\mathbf{s}}_i^T \mathbf{G} \dot{\mathbf{s}}_i + \frac{1}{2} W_g \text{tr}[\dot{\mathbf{h}}^T \dot{\mathbf{h}}] - U(\{\mathbf{h}\mathbf{s}_i\}) - P_{ext} \det(\mathbf{h}), \quad (2.67)$$

siendo $\mathbf{G} = \mathbf{h}^T \mathbf{h}$ el tensor métrico, W_g la masa del barostato y $V = \det(\mathbf{h})$ el volumen.

Las ecuaciones de movimiento pueden ser derivadas de forma similar que el caso de Andersen, en esta caso el espacio de fase es aumentado en 18 variables, 9 correspondientes a los cambios de la dinámica de la caja de simulación (\mathbf{h}) y las otras 9 a sus respectivos momentos conjugados (\mathbf{p}_g)

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\mathbf{p}_g}{W_g} \mathbf{r}_i, \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{f}_i - \frac{\mathbf{p}_g}{W_g} \mathbf{p}_i - \frac{1}{N_f} \frac{\text{tr}[\mathbf{p}_g]}{W_g} \mathbf{p}_i, \\ \dot{\mathbf{h}} &= \frac{\mathbf{p}_g \mathbf{h}}{W_g}, \\ \dot{\mathbf{p}}_g &= \det(\mathbf{h}) (\mathbf{P}^{int} - \mathbf{I} P_{ext}) + \frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \mathbf{I}, \end{aligned} \quad (2.68)$$

donde \mathbf{P}^{int} es el tensor de presión

$$\mathbf{P}_{\alpha,\beta}^{int} = \frac{1}{\det(\mathbf{h})} \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_{i,\alpha} \mathbf{p}_{i,\beta}}{m_i} + \mathbf{r}_{i,\alpha} \mathbf{f}_{i,\beta} \right] - \frac{1}{\det(\mathbf{h})} \sum_{\gamma=1}^3 \frac{\partial U}{\partial h_{\alpha,\gamma}} h_{\gamma,\beta}, \quad (2.69)$$

las ecuaciones de movimiento de Parrinello-Rahman conservan la siguiente cantidad:

$$\mathcal{H}_{PR}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \mathbf{h}, \mathbf{p}_g) = \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \frac{\text{tr}[\mathbf{p}_g^T \mathbf{p}_g]}{2W_g} + P_{ext} \det(\mathbf{h}). \quad (2.70)$$

2.2.6. Dinámica Molecular en el ensamble Isobárico-Isotérmico

Los métodos expuestos anteriormente permiten que la dinámica molecular pueda muestrear el ensamble canónico en el caso del termostato de Nosé-Hoover, cadena de Nosé-Hoover y el termostato Langevin, de forma análoga se puede tener el control de la presión hidrostática según la dinámica de Andersen-Hoover o Parrinello-Rahman.

2.2.6.1. Ecuaciones de Movimiento Martyna, Tobias and Klein (MTK)

Con la finalidad de muestrear el ensamble Isobárico-Isotérmico fue propuesto por Martyna et al. [22] el uso de la dinámica de Nosé-Hoover en conjunto con la dinámica de

Andersen-Hoover como

$$\begin{aligned}
\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i, \\
\dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{f}_i - \left(1 + \frac{d}{N_f}\right) \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i - \frac{p_{\eta_1}}{Q_1} \mathbf{p}_i, \\
\dot{V} &= \frac{dV}{W} p_\epsilon, \\
\dot{p}_\epsilon &= dV \left(P_{int} - P_{ext} \right) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \frac{p_{\xi_1}}{Q'_1} \mathbf{p}_i, \\
\dot{\eta}_j &= \frac{p_{\eta_j}}{Q_j}, \quad j = 1, \dots, M \\
\dot{p}_{\eta_1} &= \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - dNk_B T \right] - \frac{p_{\eta_2}}{Q_2} p_{\eta_1}, \\
\dot{p}_{\eta_1} &= \left[\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - dNk_B T \right] - \frac{p_{\eta_2}}{Q_2} p_{\eta_1}, \\
\dot{p}_{\eta_j} &= \left[\frac{p_{\eta_{j-1}}^2}{Q_{j-1}} - k_B T \right] - \frac{p_{\eta_{j+1}}}{Q_{j+1}} p_{\eta_j}, \quad j = 2, \dots, M-1 \\
\dot{p}_{\eta_M} &= \left[\frac{p_{\eta_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T \right], \\
\dot{\xi}_j &= \frac{p_{\xi_j}}{Q'_j}, \quad j = 1, \dots, M \\
\dot{p}_{\xi_1} &= \left[\frac{p_\epsilon^2}{W} - k_B T \right] - \frac{p_{\xi_2}}{Q'_2} p_{\xi_1}, \\
\dot{p}_{\xi_j} &= \left[\frac{p_{\xi_{j-1}}^2}{Q'_{j-1}} - k_B T \right] - \frac{p_{\xi_{j+1}}}{Q'_{j+1}} p_{\xi_j}, \quad j = 2, \dots, M-1 \\
\dot{p}_{\xi_M} &= \left[\frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q'_{M-1}} - k_B T \right], \tag{2.71}
\end{aligned}$$

note que estas ecuaciones de movimiento, la dinámica del barostato está acoplada a la cadena de Nosé-Hoover con la finalidad de que la dinámica del sub-sistema formado por las N partículas consigan muestrear el ensamble NPT. Las ecuaciones MTK conservan la energía del sistema formado: por N partículas, barostato, M termostatos acoplados a las partículas y M termostatos acoplados al barostato:

$$\mathcal{H}_{MTK} = \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + P_{ext} V + \sum_{j=1}^M \left[\frac{p_{\eta_j}^2}{2Q_j} + \frac{p_{\xi_j}^2}{2Q'_j} + k_B T \xi_j \right] + dNk_B T \eta_1 + k_B T \sum_{j=2}^M \eta_j, \tag{2.72}$$

la integración de las ecuaciones MTK puede ser realizada con el siguiente operador de Liouville

$$\begin{aligned} i\mathcal{L} &= \sum_{i=1}^N \left[\dot{\mathbf{r}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} + \dot{\mathbf{p}}_i \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \right] + \dot{\epsilon} \frac{\partial}{\partial \epsilon} + \dot{p}_\epsilon \frac{\partial}{\partial p_\epsilon} + \sum_{j=1}^M \left[\dot{\eta}_j \frac{\partial}{\partial \eta_j} + \dot{p}_{\eta_j} \frac{\partial}{\partial p_{\eta_j}} \right] + \sum_{j=1}^M \left[\dot{\xi}_j \frac{\partial}{\partial \xi_j} + \dot{p}_{\xi_j} \frac{\partial}{\partial p_{\xi_j}} \right], \\ &= i\mathcal{L}_1 + i\mathcal{L}_2 + i\mathcal{L}_\epsilon + i\mathcal{L}_{p_\epsilon} + i\mathcal{L}_{par} + i\mathcal{L}_{bar}, \end{aligned} \quad (2.73)$$

donde $i\mathcal{L}_1$, $i\mathcal{L}_2$, $i\mathcal{L}_\epsilon$ y $i\mathcal{L}_{p_\epsilon}$ son los operadores de la dinámica de Andersen-Hoover (ecuación 2.57), los operadores $i\mathcal{L}_{par}$ y $i\mathcal{L}_{bar}$ corresponden a la dinámica NHC sobre las partículas y el barostato, respectivamente (ecuación 2.37)

$$\begin{aligned} i\mathcal{L}_{bar} &= -\frac{p_{\xi_1}}{Q'_1} p_\epsilon \frac{\partial}{\partial p_\epsilon} + \sum_{j=1}^M \frac{p_{\xi_j}}{Q'_j} \frac{\partial}{\partial \xi_j} + \sum_{j=1}^{M-1} \left(G'_j - p_{\xi_j} \frac{p_{\xi_{j+1}}}{Q'_{j+1}} \right) \frac{\partial}{\partial p_{\xi_j}} + G'_M \frac{\partial}{\partial p_{\xi_M}}, \\ G'_1 &= \frac{p_\epsilon^2}{W} - k_B T, \\ G'_j &= \frac{p_{\xi_{j-1}}^2}{Q'_{j-1}} - k_B T, \end{aligned} \quad (2.74)$$

el propagador es factorizado de una forma similar a los otros métodos

$$e^{i\mathcal{L}\Delta t} = \overbrace{e^{i\mathcal{L}_{bar}\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_{par}\Delta t/2}}^{NHC-termostatos} \overbrace{e^{i\mathcal{L}_{p_\epsilon}\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_2\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_\epsilon\Delta t} e^{i\mathcal{L}_1\Delta t} e^{i\mathcal{L}_2\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_{p_\epsilon}\Delta t/2}}^{barostato} \overbrace{e^{i\mathcal{L}_{par}\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_{bar}\Delta t/2}}^{NHC-termostatos} \quad (2.75)$$

En seguida ilustramos la utilización de las ecuaciones de movimiento MTK 2.71 con el siguiente ejemplo que tiene solución analítica. Se trata de una partícula de masa m que se mueve en una caja unidimensional de longitud L sujeta a un potencial periódico $U(q, L)$, q y p son la posición y el momento, respectivamente.

$$U(q, L) = \frac{m\omega^2 L^2}{4\pi^2} \left[1 - \cos\left(\frac{2\pi q}{L}\right) \right], \quad (2.76)$$

la función de partición en el ensamble NPT:

$$\mathcal{Z}_{NPT} = \int_0^\infty dL e^{-\beta PL} \mathcal{Z}_{NVT},$$

donde

$$\begin{aligned} \mathcal{Z}_{NVT} &= \frac{1}{h} \sqrt{2\pi m \beta} \int_0^L dq e^{-\beta U(q, L)}, \\ \mathcal{Z}_{NPT} &= \int_0^\infty dL e^{-\beta PL} \frac{1}{h} \sqrt{2\pi m \beta} L e^{-\frac{\beta m \omega^2 L^2}{4\pi^2}} I_0\left(\frac{\beta m \omega^2 L^2}{4\pi^2}\right), \end{aligned}$$

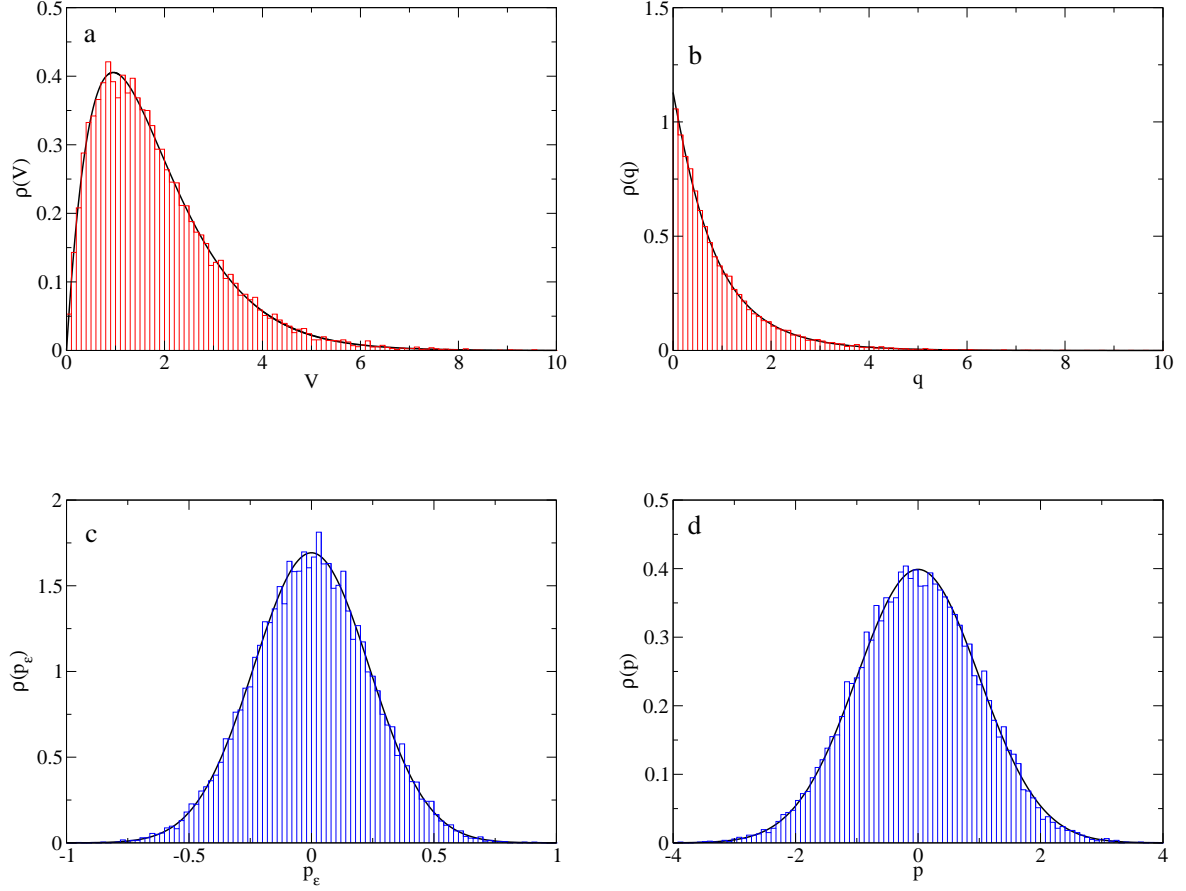


FIGURA 2.5: (a) Densidad de probabilidad del volumen, histograma en rojo y la línea negra el resultado analítico. (b) Densidad de probabilidad de la posición de la partícula, histograma en rojo y la línea negra el resultado analítico. (c) Densidad de probabilidad del momento del barostato, histograma en azul y la línea negra el resultado analítico. (d) Densidad de probabilidad del momento de la partícula, histograma en azul y la línea en negro el resultado analítico. Fueron usadas las ecuaciones de movimiento MTK 2.71.

de esta forma las distribuciones de probabilidad son

$$\begin{aligned}\rho(L) &= \frac{1}{\mathcal{Z}_{NPT}} e^{-\beta PL} \frac{1}{h} \sqrt{2\pi m \beta} L e^{-\frac{\beta m \omega^2 L^2}{4\pi^2}} I_0\left(\frac{\beta m \omega^2 L^2}{4\pi^2}\right) \\ \rho(q) &= \frac{1}{\mathcal{Z}_{NPT}} \frac{1}{h} \sqrt{2\pi m \beta} \int_q^\infty dL e^{-\beta PL} e^{-\beta U(q,L)}\end{aligned}\quad (2.77)$$

donde I_0 es la función de Bessel de primera especie, las funciones de probabilidad $\rho(L)$ y $\rho(q)$ son calculadas numéricamente, para el cual estudiamos la siguiente situación física en particular $T = 1$, $P = 1$, $m = 1$, $\omega = 1$, $k_B = 1$ e $h = 1$, en esta condición $\mathcal{Z}_{NPT} = \sqrt{2\pi} \times 0,885889$. Los parámetros de la simulación son: la masa del barostato $W = 18$, utilizando $M = 4$ termostatos para la partícula y igualmente para el barostato, la masa del termostato de la partícula $Q_j = 1$, masa del termostato para el barostato $Q'_j = 1$ y el paso de tiempo es $\Delta t = 0,01$.

2.2.6.2. Ecuaciones de Movimiento Langevin NPT

De manera similar a las ecuaciones de movimiento MTK, utilizadas para muestrear el ensamble isobárico-isotérmico, las ecuaciones de movimiento de la dinámica de Langevin 2.40 junto con las ecuaciones de la dinámica de Andersen-Hoover 2.57, modificadas por Martyna et al. [22], también puede muestrear el ensamble isobárico-isotérmico[24], en el caso de la presión hidrostática, la idea es básicamente la misma que en las ecuaciones MTK, donde hay dos termostatos Nosé-Hoover que controlan la cinética de las partículas y del barostato, de manera similar se necesitan dos termostatos de Langevin con diferentes coeficientes de fricción, uno para las partículas (γ) y otra para el barostato (γ_b), obteniendo así las siguientes ecuaciones de movimiento son para el caso de fluctuaciones isotrópicas del volumen:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i, \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{f}_i - \left(1 + \frac{d}{N_f}\right) \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i - \gamma \mathbf{p}_i + \mathbf{R}_i, \\ \dot{V} &= \frac{dV}{W} p_\epsilon, \\ \dot{p}_\epsilon &= dV \left(P_{int} - P_{ext} \right) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - \gamma_b p_\epsilon + R_b\end{aligned}\quad (2.78)$$

y para el caso de fluctuaciones anisótropicas del volumen:

$$\begin{aligned}\dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{\mathbf{p}_g}{W_g} \mathbf{r}_i, \\ \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{f}_i - \frac{\mathbf{p}_g}{W_g} \mathbf{p}_i - \frac{1}{N_f} \frac{\text{tr}[\mathbf{p}_g]}{W_g} \mathbf{p}_i - \gamma \mathbf{p}_i + \mathbf{R}_i, \\ \dot{\mathbf{h}} &= \frac{\mathbf{p}_g \mathbf{h}}{W_g}, \\ \dot{\mathbf{p}}_g &= \det[\mathbf{h}] \left(\mathbf{P}^{int} - \mathbf{I} P_{ext} \right) + \frac{1}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \mathbf{I} - \gamma_b \mathbf{p}_g + \mathbf{R}_b,\end{aligned}\quad (2.79)$$

donde R_b es la fuerza estocástica sobre el barostato, que está relacionado al coeficiente de fricción del barostato γ_b mediante el teorema de fluctuación-disipación

$$\begin{aligned}\langle R_b(t) \rangle &= 0, \\ \langle R_b(t) R_b(t') \rangle &= 2W k_B T \gamma_b \delta(t - t'),\end{aligned}\quad (2.80)$$

en el limite que $\gamma \rightarrow 0$ y $\gamma_b \rightarrow 0$ el ensamble isobárico-isoentálpico es recuperado. Las ecuaciones 2.78 corresponden a la ecuación de Fokker-Planck para la densidad de probabilidad de la dinámica de Langevin del espacio de fase extendido formado por $\mathbf{x} =$

$(\mathbf{r}, \mathbf{p}, V, p_\epsilon)$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \epsilon, p_\epsilon; t)}{\partial t} &= i\mathcal{L}_{LH} \rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, \epsilon, p_\epsilon; t), \\ i\mathcal{L}_{LH} &= \sum_i^N \left[\left(\mathbf{f}_i - \left(1 + \frac{d}{N_f} \right) \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{p}_i \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} + \left(\frac{\mathbf{p}_i}{m_i} + \frac{p_\epsilon}{W} \mathbf{r}_i \right) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}_i} - \gamma \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i} \cdot (\mathbf{p}_i + m_i k_B T \frac{\partial}{\partial \mathbf{p}_i}) \right] \\ &+ \left(dV(P_{int} - P_{ext}) + \frac{d}{N_f} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} \right) \frac{\partial}{\partial p_\epsilon} + \frac{dV}{W} p_\epsilon \frac{\partial}{\partial V} - \gamma_b \frac{\partial}{\partial p_\epsilon} (p_\epsilon + W k_B T \frac{\partial}{\partial p_\epsilon}), \end{aligned} \quad (2.81)$$

donde la solución estacionaria corresponde a la distribución de la siguiente forma

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{p}, V, p_\epsilon) \propto e^{-\beta \left(\sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + \frac{p_\epsilon^2}{2W} + P_{ext} V \right)}, \quad (2.82)$$

integrando sobre el momento del baróstato, obtenemos la distribución del ensamble isobárico-isotérmico

$$\rho_{NPT}(\mathbf{r}, \mathbf{p}, V) = \frac{e^{-\beta \left(\sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m} + U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) + P_{ext} V \right)}}{\mathcal{Z}_{NPT}}, \quad (2.83)$$

el operador de la dinámica de Langevin-NPT puede ser descompuesto de la siguiente forma:

$$i\mathcal{L}_{LH} = i\mathcal{L}_1 + i\mathcal{L}_2 + i\mathcal{L}_\epsilon + i\mathcal{L}_{p_\epsilon} + i\mathcal{L}_\gamma + i\mathcal{L}_{\gamma_b}, \quad (2.84)$$

donde los operadores $i\mathcal{L}_1$, $i\mathcal{L}_2$, $i\mathcal{L}_\epsilon$ y $i\mathcal{L}_{p_\epsilon}$ corresponden a la dinámica de Andersen-Hoover (ecuación 2.57) y $i\mathcal{L}_\gamma$ la termalización estocástica sobre las partículas (ecuación 2.46) y el operador $i\mathcal{L}_{\gamma_b}$ a la termalización estocásticas aplicado sobre el baróstato:

$$i\mathcal{L}_{\gamma_b} = -\gamma_b \frac{\partial}{\partial p_\epsilon} (p_\epsilon + W k_B T \frac{\partial}{\partial p_\epsilon}), \quad (2.85)$$

el propagador de esta dinámica es factorizado de una forma similar al esquema MTK:

$$e^{i\mathcal{L}\Delta t} = \overbrace{e^{i\mathcal{L}_{\gamma_b}\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_\gamma\Delta t/2}}^{\text{Langevin-termostatos}} \overbrace{e^{i\mathcal{L}_{p_\epsilon}\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_2\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_\epsilon\Delta t} e^{i\mathcal{L}_1\Delta t} e^{i\mathcal{L}_2\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_{p_\epsilon}\Delta t/2}}^{\text{barostato}} \overbrace{e^{i\mathcal{L}_\gamma\Delta t/2} e^{i\mathcal{L}_{\gamma_b}\Delta t/2}}^{\text{Langevin-termostato}} \quad (2.86)$$

Siendo el algoritmo de integración de la dinámica de Langevin-NPT 2.87

$$\begin{aligned} p_\epsilon(\Delta t/4) &= e^{-\gamma_b \Delta t/2} p_\epsilon(0) + \sqrt{(1 - e^{-\gamma_b \Delta t}) W k_B T} R_b \\ \mathbf{p}_i(\Delta t/4) &= e^{-\gamma \Delta t/2} \mathbf{p}_i(0) + \sqrt{(1 - e^{-\gamma \Delta t}) m k_B T} \mathbf{R}_i \\ p_\epsilon(\Delta t/2) &= p_\epsilon(\Delta t/4) + \frac{\Delta t}{2} G_\epsilon[\mathbf{r}_i(0), \mathbf{p}_i(0), \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(0)), V(0)] \end{aligned}$$

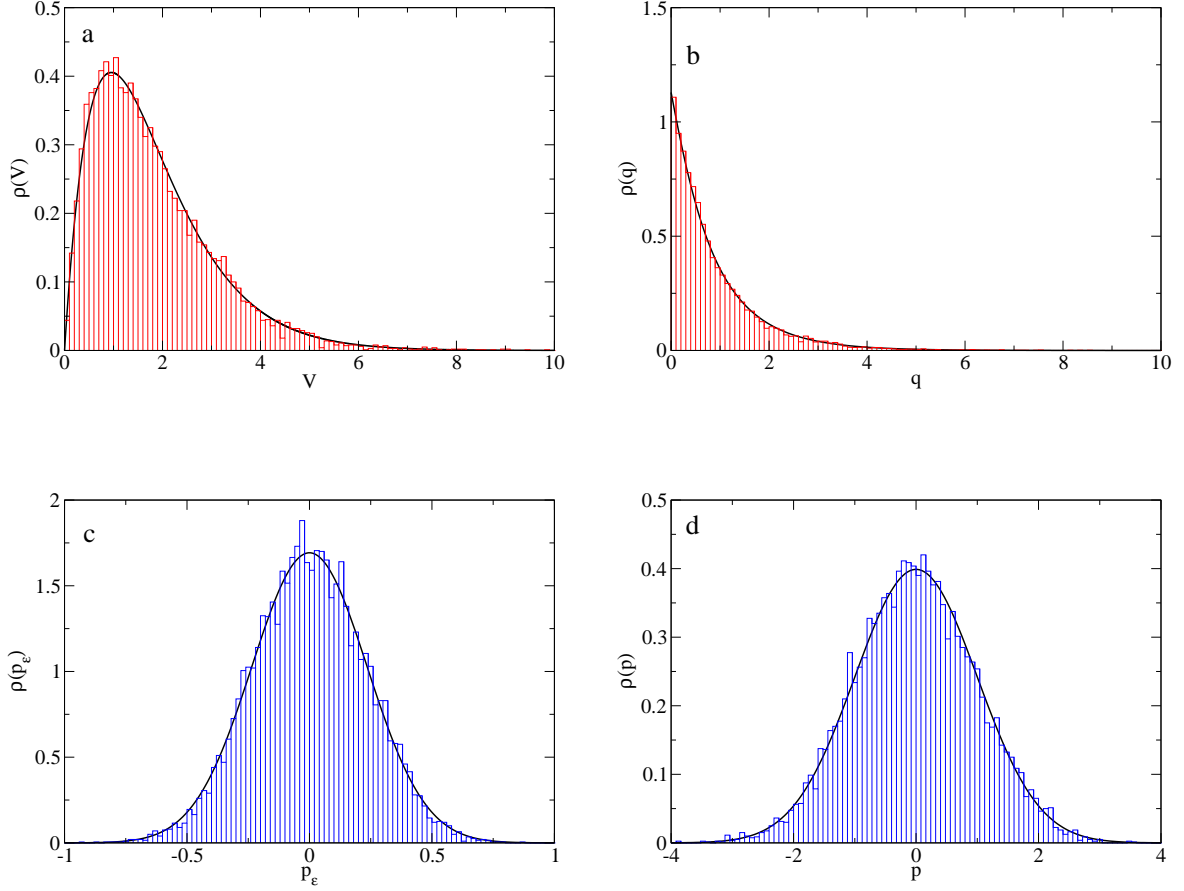


FIGURA 2.6: (a) Densidad de probabilidad de volumen no histograma en rojo y la línea negra el resultado analítico. (b) Densidad de probabilidad de posición de la partícula no histograma en rojo y la línea negra el resultado analítico. (c) Densidad de probabilidad del momento del barostato, histograma en azul y la línea negra el resultado analítico. (d) Densidad de probabilidad del momento de la partícula histograma en azul y la línea negra el resultado analítico. Fueron usadas las ecuaciones de movimiento de Langevin-NPT 2.78.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{p}_i(\Delta t/2) &= \mathbf{p}_i(\Delta t/4)e^{-\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/2W} + \frac{\Delta t}{2}\mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(0))\frac{\sinh(\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/4W)}{\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/4W}e^{-\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/4W} \\
 \mathbf{r}_i(\Delta t) &= \mathbf{r}_i(0)e^{p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/W} + \Delta t\frac{\mathbf{p}_i(\Delta t/2)}{m_i}\frac{\sinh(p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/2W)}{p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/2W}e^{p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/2W} \\
 V(\Delta t) &= V(0)e^{\Delta t p_\epsilon(\Delta t/2)/W} \\
 \mathbf{p}_i(3\Delta t/4) &= \mathbf{p}_i(\Delta t/2)e^{-\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/2W} + \frac{\Delta t}{2}\mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(\Delta t))\frac{\sinh(\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/4W)}{\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/4W}e^{-\alpha p_\epsilon(\Delta t/2)\Delta t/4W} \\
 p_\epsilon(3\Delta t/4) &= p_\epsilon(\Delta t/2) + \frac{\Delta t}{2}G_\epsilon[\mathbf{r}_i(\Delta t), \mathbf{p}_i(\Delta t), \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(\Delta t)), V(\Delta t)] \\
 \mathbf{p}_i(\Delta t) &= e^{-\gamma\Delta t/2}\mathbf{p}_i(3\Delta t/4) + \sqrt{(1 - e^{-\gamma\Delta t})mk_BTR'_i} \\
 p_\epsilon(\Delta t) &= e^{-\gamma_b\Delta t/2}p_\epsilon(3\Delta t/4) + \sqrt{(1 - e^{-\gamma_b\Delta t})Wk_BTR'_b}
 \end{aligned} \tag{2.87}$$

donde G_ϵ es dado por la ecuación 2.60. Ilustramos este nuevo esquema de integración para la misma situación física del problema presentado anteriormente, los parámetros

son: $W = 18$, $\gamma = 0,5$, $\gamma_b = 0,0333$, $\Delta t = 0,01$, los resultados son mostrados en la figura [2.6](#). Este resultado valida el uso de la dinámica de Langevin para muestrear correctamente el ensamble isobárico-isotérmico.

Capítulo 3

Métodos de Energía Libre

Determinar el diagrama de fase de un sistema de interés, implica en determinar la curva de coexistencia de fases, para este propósito es necesario conocer la energía libre de las fases del sistema en función de cantidades termodinámicas, tales como: temperatura, presión, volumen, etc.

La energía libre y así como la entropía son cantidades termodinámicas de difícil acceso a través de simulaciones por computador, ya que no son valores promedios en el espacio de fases, como lo son la energía interna, entalpía, presión, volumen, etc. De hecho la energía libre es una medida de la extensión del espacio de fase disponible para el propio sistema. En el límite termodinámico, la energía libre de Helmholtz en el ensamble canónico es:

$$\begin{aligned} F(N, V, T) &= -k_B T \ln \mathcal{Z}(N, V, T), \\ \mathcal{Z}(N, V, T) &= \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V d^{3N} \mathbf{r} \int d^{3N} \mathbf{p} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})}, \end{aligned} \quad (3.1)$$

donde $\mathcal{Z}(N, V, T)$ es la función de partición en el ensamble canónico, y envuelve una integración n-dimensional de todas las posiciones y momentos del sistema, es decir, del espacio de fases del sistema, y en general no puede ser calculado directamente. Por esta razón es importante buscar métodos eficientes para calcular la energía libre.

Existe en la literatura una grande variedad de métodos para la determinación de la energía libre vía simulación computacional[25], en la siguiente sección, ilustraremos algunos métodos utilizados para calcular la energía libre y discutiremos en mayor profundidad los aplicados en nuestro trabajo.

3.1. Integración Termodinámica

La integración termodinámica (TI) implica calcular las diferencias en energía libre entre dos sistemas, caracterizado por distintos hamiltonianos[26]. El método se basa en el

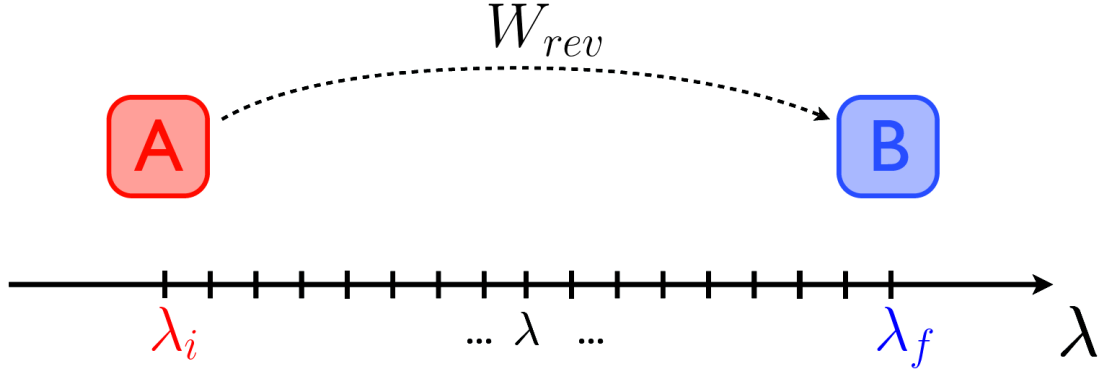


FIGURA 3.1: Ilustración del método de integración termodinámica. Los estados A y B se caracterizan por los valores λ_i y λ_f del parámetro de acoplamiento λ . Los valores intermedios tienen que ser lo suficientemente numerosos para que la convergencia de la integral sea satisfactoria.

cálculo del trabajo realizado a lo largo de un proceso casi-estático en el que el hamiltoniano de un sistema se transforma en otro.

Este proceso casi-estático, es definido como una secuencia continua de estados de equilibrio que es descrito por un Hamiltoniano $\mathcal{H}(\lambda)$, que además de la dependencia habitual de las coordenadas y momentos de las partículas, también es una función de la coordenada generalizada λ , entonces la energía libre de este sistema acoplado es

$$F(\lambda) = -k_B T \ln \mathcal{Z}(\lambda) = -k_B T \ln \left(\frac{1}{N! h^{3N}} \int_V d^{3N} \mathbf{r} \int d^{3N} \mathbf{p} e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \lambda)} \right), \quad (3.2)$$

donde $\mathcal{Z}(\lambda)$ es la función de partición que depende explícitamente del parámetro λ , calculamos la derivada de $F(\lambda)$ con respecto a λ

$$\frac{\partial F}{\partial \lambda} = \frac{1}{\mathcal{Z}(\lambda)} \frac{1}{N! h^{3N}} \int_V d^{3N} \mathbf{r} \int d^{3N} \mathbf{p} \left(\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \right) e^{-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}; \lambda)} = \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda, \quad (3.3)$$

los brackets $\langle \rangle_\lambda$ denotan un promedio en el ensamble para un determinado valor del parámetro λ . Es decir, la ecuación 3.3 muestra que, aunque la energía libre no es un promedio termodinámico, su derivada en relación al parámetro λ sí es un promedio termodinámico y, por lo tanto, se puede obtener utilizando técnicas convencionales de simulación.

Usando las definiciones 3.2 y 3.3, podemos establecer la diferencia de energía libre entre dos sistemas distintos en equilibrio

$$\Delta F \equiv W_{rev} = F(\lambda_f) - F(\lambda_i) = \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} d\lambda \left\langle \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \lambda} \right\rangle, \quad (3.4)$$

donde λ_i y λ_f representan el sistema de referencia $\mathcal{H}(\lambda_i)$ y el sistema de interés $\mathcal{H}(\lambda_f)$, respectivamente y la diferencia de energía libre entre los dos sistemas es igual trabajo

reversible W_{rev} a lo largo de un proceso casi-estático, que se obtiene integrando los promedios $\langle \rangle_\lambda$ a lo largo de la coordenada λ , el termino $\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \rangle$ puede ser entendido como una fuerza generalizada f_λ debido al cambio del parámetro λ .

Es importante notar que la relación de la ecuación 3.4 es válida para cualquier forma de $\mathcal{H}(\lambda)$. Esta característica permite elegir un proceso casi-estático conveniente, la secuencia de estados debe ser tal que el sistema acoplado no debe pasar por una transición de fase, caso contrario el camino elegido sería irreversible.

3.2. Métodos de no-equilibrio

El método TI es prácticamente exacto, dependiendo solo de los recursos computacionales disponibles y, por supuesto, de la existencia de un sistema de referencia. Una limitación importante del método TI es la necesidad de realizar una gran cantidad de simulaciones de equilibrio para controlar los errores numéricos en el cálculo de la integral (ecuación 3.4) utilizada para el computo de la diferencia de energía libre en un proceso casi-estático.

3.2.1. Conmutación Adiabática

Basado en el principio de la invariancia ergódica de Hertz, Watanabe y Reinhardt propusieron en 1990, el método de conmutación adiabática (***Adiabatic Switching - AS***). El método demuestra que podemos obtener una estimación precisa de la diferencia de energía libre ΔF entre dos sistemas.

En el método AS al contrario de estimar la integral de la ecuación 3.4 con promedios de equilibrio, se reemplaza por una integración sobre una secuencia de estados dinámicos de no-equilibrio, donde el parámetro de acoplamiento $\lambda = \lambda(t)$ cambia continuamente durante la simulación, esto significa que la simulación comienza con $\lambda(t = 0) = \lambda_i$ en el estado de referencia, modificando el parámetro de acoplamiento hasta un tiempo de simulación final $t = t_s$, tal que $\lambda(t = t_s) = \lambda_f$, de forma que sea alcanzado el estado de interés. Como el proceso ocurre fuera del equilibrio, cada estado entre λ_i y λ_f no representan estados físicos, esto significa que el trabajo realizado en este proceso ya no es un trabajo casi-estático, que llamamos de trabajo dinámico W_{dyn} , que es dado por

$$W_{dyn}^{i \rightarrow f} = \int_0^{t_s} dt \frac{d\lambda}{dt} \frac{\partial H(\lambda)}{\partial \lambda} \bigg|_{\lambda(t)}, \quad (3.5)$$

donde t_s es el tiempo de conmutación finito. Debido a la naturaleza irreversible del proceso, se produce un calor disipado, lo que hace que $W_{dyn}^{i \rightarrow f}$ sea una variable estocástica cuyo

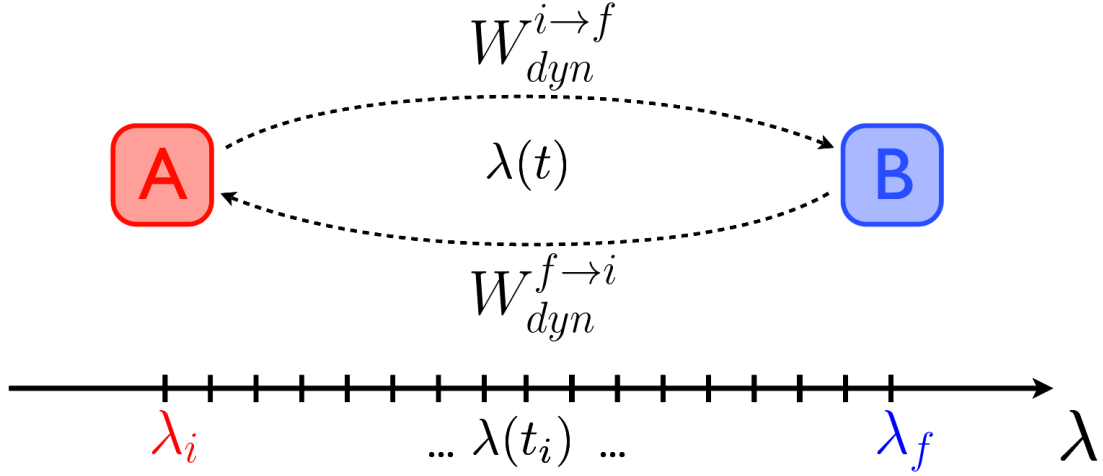


FIGURA 3.2: Ilustración del método de conmutación adiabática. Los estados A y B se caracterizan por los valores λ_i y λ_f , respectivamente, parámetro de acoplamiento $\lambda(t)$ cambia dinámicamente.

valor medio, según la segunda ley de la termodinámica, difiere de W_{rev} por la relación

$$\Delta F = W_{rev}^{i \rightarrow f} = \overline{W}_{dyn}^{i \rightarrow f} - \overline{Q}_{diss}^{i \rightarrow f}, \quad (3.6)$$

donde $\overline{W}_{dyn}^{i \rightarrow f}$ es un promedio de un conjunto de simulaciones de procesos AS y $\overline{Q}_{diss}^{i \rightarrow f} \geq 0$ es el calor disipado. Este último es cero solo en el límite casi-estático ($t_s \rightarrow \infty$), por lo que el sistema siempre está en equilibrio

$$\lim_{t_s \rightarrow \infty} W_{dyn}^{i \rightarrow f} = \int_{\lambda_i}^{\lambda_f} d\lambda \left\langle \frac{\partial H}{\partial \lambda} \right\rangle = W_{rev}^{i \rightarrow f} \quad (3.7)$$

Una solución muy creativa en la búsqueda para reducir los efectos de disipación durante los procesos dinámicos, fue propuesto por de Koning and Antonelli [27]. Si repetimos el proceso en la dirección opuesta, comenzando desde el estado final $\mathcal{H}(\lambda_f)$ para el estado de referencia $\mathcal{H}(\lambda_i)$, la energía disipada en este proceso será

$$\overline{Q}_{diss}^{f \rightarrow i} = \overline{W}_{dyn}^{f \rightarrow i} - W_{rev}^{f \rightarrow i} = \overline{W}_{dyn}^{f \rightarrow i} + W_{rev}^{i \rightarrow f}, \quad (3.8)$$

si el proceso es suficientemente lento como para que la teoría de respuesta lineal sea válida, tendremos que $\overline{Q}_{diss}^{f \rightarrow i} = \overline{Q}_{diss}^{i \rightarrow f}$. Por lo tanto, podemos eliminar el error sistemático restando las ecuaciones 3.6 y 3.8

$$\Delta F \equiv W_{rev} = \frac{\overline{W}_{dyn}^{i \rightarrow f} - \overline{W}_{dyn}^{f \rightarrow i}}{2}, \quad (3.9)$$

del mismo modo, el error sistemático puede estimarse mediante

$$\overline{Q}_{diss} = \frac{\overline{W}_{dyn}^{i \rightarrow f} + \overline{W}_{dyn}^{f \rightarrow i}}{2}, \quad (3.10)$$

las ecuaciones 3.9 y 3.10 permiten monitorizar sistemáticamente la convergencia de la diferencia de energía libre ΔF y la disipación \overline{Q}_{diss} en función del tiempo de conmutación t_s .

El método AS presenta ganancias significativas de tiempo de computo en comparación con los métodos de equilibrio estándar, permite obtener estimaciones precisas de ΔF , utilizando solo unas pocas simulaciones relativamente cortas.

A continuación presentamos tres rutas termodinámicas específicas $\mathcal{H}(\lambda)$ que utilizaremos para calcular (i), la diferencia de energía libre de Helmholtz (A) entre hamiltonianos que describe dos sistemas diferentes, (ii) la energía libre de Gibbs en función de la temperatura a lo largo de isobáricas, y (iii) la energía libre de Gibbs en función de la presión a lo largo de isotermas.

3.2.2. Diferencia de energía libre entre dos sistemas: método de interpolación hamiltoniana

Supongamos que deseamos calcular la energía libre absoluta de algún sistema de interés descrito por una hamiltoniana \mathcal{H}_{int} de la forma:

$$\mathcal{H}_{int} = K + U_{int}, \quad (3.11)$$

donde K es la energía cinética y U_{int} es el potencial de interacción del sistema de interés. Supongamos además que hay un segundo sistema, en la misma fase termodinámica que el anterior, que tiene una energía libre conocida (analítica o numérica) y descrita por el hamiltoniano \mathcal{H}_{ref} , dado por

$$\mathcal{H}_{ref} = K + U_{ref}, \quad (3.12)$$

con U_{ref} como su potencial de interacción.

Definimos un Hamiltoniano $\mathcal{H}(\lambda)$ parametrizado como una interpolación lineal entre los hamiltonianos del sistema de interés y de referencia:

$$\mathcal{H}(\lambda) = \lambda \mathcal{H}_{int} + (1 - \lambda) \mathcal{H}_{ref}. \quad (3.13)$$

donde el sistema acoplado $\mathcal{H}(\lambda)$ cambia continuamente desde el sistema de interés \mathcal{H}_{int} para el sistema de referencia \mathcal{H}_{ref} con variación infinitesimal de λ entre los límites 0 y 1,

donde el trabajo reversible que conecta esos dos sistemas será

$$W_{rev} = \int_0^1 d\lambda \langle U_{int} - U_{ref} \rangle, \quad (3.14)$$

aplicamos el método AS y el trabajo dinámico para el hamiltoniano $\mathcal{H}(\lambda)$ que acopla el sistema de interés con un sistema de referencia resulta en

$$W_{dyn}^{i \rightarrow f} = \int_0^{t_s} dt \frac{d\lambda}{dt} (U_{int} - U_{ref}) \quad (3.15)$$

combinando los resultados promedio obtenidos de una serie de realizaciones independientes en los procesos de conmutación, la energía libre Helmholtz deseada se estima como

$$F_{int} = F_{ref} + \frac{1}{2} [\overline{W}_{dyn}^{i \rightarrow f} - \overline{W}_{dyn}^{f \rightarrow i}], \quad (3.16)$$

desde que sea conocido la energía de libre de Helmholtz de referencia F_{ref} .

3.2.2.1. Sistema de referencia de la fase sólida: cristal de Einstein

Supongamos que estamos interesados en calcular la energía libre de Helmholtz de un sistema cristalino, el sistema de referencia por elección para el cálculo de la energía libre de referencia en el estado sólido es el cristal de Einstein[27, 28] que es formado por N osciladores armónicos independientes descrito por el siguiente Hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{CE} = K + \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} m\omega (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{0,i})^2, \quad (3.17)$$

donde ω es la frecuencia de oscilación angular o $k = m\omega^2$ la constante del resorte y $\mathbf{r}_{0,i}$ es la posición de equilibrio del i -ésimo átomo del cristal de interés. Este conjunto de osciladores es lo que llamamos cristales de Einstein, donde su energía libre es

$$A_{CE} = 3Nk_B T \ln \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right). \quad (3.18)$$

Por lo tanto, utilizando todos estos resultados en la ecuación 3.14, obtenemos la energía libre del sólido cristalino

$$A_{int} = 3Nk_B T \ln \left(\frac{\hbar\omega}{k_B T} \right) + \int_0^1 d\lambda \langle U_{int} - U_{CE} \rangle. \quad (3.19)$$

Para que los efectos de disipación sean bajos, es necesario elegir una constante de resorte (o una frecuencia angular) tal que, los valores de U_{int} y U_{CE} sean lo mas cercanos posibles. Esto significa que estamos eligiendo un sistema de referencia cuyo comportamiento es muy cercano al sistema de interés. Una estrategia practica para determinar la

constante de resorte del sistema, es medir el desplazamiento cuadrado medio $\langle(\Delta\mathbf{r})^2\rangle$ de átomos en el sistema, y usando el teorema de equipartición podemos obtener

$$\frac{1}{2}k\langle(\Delta\mathbf{r})^2\rangle = \frac{3}{2}k_B T \Rightarrow k = \frac{3k_B T}{\langle(\Delta\mathbf{r})^2\rangle}. \quad (3.20)$$

3.2.2.2. Sistema de referencia de la fase fluida: modelo de Uhlenbeck-Ford

Para los sistemas de fase fluida, recientemente se propuso que el modelo de Uhlenbeck-Ford (UF) proporciona un sistema de referencia robusto que permiten calcular la energía libre de Helmholtz de la fase fluida con bastante precisión[29, 30], donde las partículas que conforman el fluido (átomos y/o moléculas) se repelen entre sí según el modelo UF, definido como

$$U_{UF}(\mathbf{r}) = -k_B T p \ln(1 - e^{-(\mathbf{r}/\sigma)^2}), \quad (3.21)$$

donde σ es un parámetro de escala de longitud, \mathbf{r} es la distancia interpartículas y $p > 0$ es un factor de escala que controla la suavidad de las interacciones del modelo UF que es puramente repulsivo, que decae rápidamente con el aumento de la distancia interpartículas, diverge logarítmicamente en el origen, y se caracteriza por una escala de energía controlada por la temperatura absoluta T .

El modelo UF cuentan con una serie de propiedades que lo hacen una elección adecuada para servir como sistema de referencia para calcular la energía libre de la fase fluida:

1. El exceso de energía libre del fluido UF con respecto a la energía libre del gas ideal, se puede representarse como función de un único parámetro de densidad adimensional para cualquier temperatura deseada

$$F_{UF}^{(exc)}(x, T) = k_B T \sum_{i=1}^{\infty} \frac{\tilde{B}_{n+1}(p)}{n} x^n, \quad (3.22)$$

donde $x \equiv b\rho$, siendo ρ la densidad numérica del sistema, $b \equiv (\pi\sigma^2)^{3/2}/2$ y $\tilde{B}_{n+1}(p)$ son los coeficientes de Virial reducidos que dependen solo del factor de escala p y en principio, se pueden calcular exactamente, sin embargo, el esfuerzo asociado con su cálculo aumenta extremadamente con el orden n tal que solo un número limitado de ellos puede ser evaluado. Sin embargo, un conjunto de valores numéricos muy precisos para calcular la energía libre a partir de la ecuación 3.22 están disponibles para $p = 1, 25, 50, 75, 100$.

2. Solo hay una única fase del fluido, es decir, no hay transición liquido-gas, y esta fase fluida es la única fase termodinamicamente estable para $p < 100$.

Como se describió anteriormente, la aplicación como sistema de referencia para el cálculo de la energía libre de fluidos atómicos es similar al realizado con la fase sólida. En este caso, el hamiltoniano del sistema de referencia será:

$$\mathcal{H}_{UF} = K + U_{UF}, \quad (3.23)$$

determinamos la diferencia de energía libre entre la fase fluida de interés y la energía libre del modelo de UF a través de la ecuación 3.14, donde la energía libre de Helmholtz del fluido de interés es dado por

$$F_{int} = F_{ig} + F_{UF}^{(exc)} + \int_0^1 d\lambda \langle U_{int} - U_{UF} \rangle, \quad (3.24)$$

donde $F_{UF}^{(exc)}$ es el exceso de energía libre de Helmholtz del modelo UF y F_{ig} es el la contribución cinética del gas ideal. En el caso de un sistema mono-atómico de N átomos con masa m , está dada por

$$F_{ig} = Nk_B T \left[3 \ln(\Lambda) + \ln(\rho) - 1 + \frac{1}{2N} \ln(2\pi N) \right] \quad (3.25)$$

donde Λ la longitud de onda térmica de De Broglie

$$\Lambda = \sqrt{\frac{h^2}{2\pi m k_B T}} \quad (3.26)$$

3.2.3. Energía libre en función de la temperatura: Método de escalonamiento reversible

Supongamos que la energía libre de Gibbs $G_{int}(P, T_0)$ de un sistema de interés se conoce a una cierta temperatura T_0 y presión P , y ahora deseamos determinar $G_{int}(P, T)$ para otras temperaturas manteniendo la presión fija, es decir a lo largo de una isobárica. Una forma de hacerlo es repitiendo el cálculo de la energía libre para cada temperatura de interés como fue presentado anteriormente. Una alternativa eficiente puede ser lograda apenas con una única simulación en el ensamble NPT , es usando la técnica de escalonamiento reversible (**Reversible Scaling - RS**). El método RS en el ensamble NPT se basa en el siguiente Hamiltoniano

$$\mathcal{H}_{RS}(\lambda) = K + \lambda U_{int} + P_S(\lambda)V, \quad (3.27)$$

en este caso, este Hamiltoniano representa la entalpía del sistema escalado, donde la energía potencial se escala mediante el parámetro de acoplamiento λ y P_S la presión externa sobre el sistema escalado, donde la energía libre de Gibbs del sistema escalonado

es dada la siguiente forma

$$G_{RS}(P_S(\lambda), T_0; \lambda) = -k_B T_0 \ln \left[\frac{1}{N! h^{3N}} \int dV e^{-P_S(\lambda)V/k_B T_0} \int_V d^{3N} \mathbf{r} \int d^{3N} \mathbf{p} e^{-(K+\lambda U_{int})/k_B T_0} \right] \quad (3.28)$$

y la energía libre de Gibbs del sistema de interés a una temperatura T y presión externa P es

$$G(P, T) = -k_B T \ln \left[\frac{1}{N! h^{3N}} \int dV e^{-PV/k_B T} \int_V d^{3N} \mathbf{r} \int d^{3N} \mathbf{p} e^{-(K+U_{int})/k_B T} \right], \quad (3.29)$$

introduciendo las siguiente relaciones:

$$T = \frac{T_0}{\lambda} \quad (3.30)$$

y

$$P_S(\lambda) = \lambda P, \quad (3.31)$$

en la ecuación 3.28 se puede mostrar que el sistema físico $G(P, T)$ y escalonado $G_{RS}(P_S(\lambda), T_0; \lambda)$ están relacionados de acuerdo a

$$G(P, T) = \frac{G_{RS}(P_S(\lambda), T_0; \lambda)}{\lambda} + \frac{3}{2} N k_B T_0 \frac{\ln \lambda}{\lambda} \quad (3.32)$$

donde N es el número de entidades (es decir, átomos o moléculas), la ecuación 3.32, implica que para cada valor del hamiltoniano escalado \mathcal{H}_{RS} a una temperatura fija T_0 y presión escalada $P_S(\lambda)$ le corresponde sistema físico a una temperatura T y presión P . Por lo tanto, el problema de calcular la energía libre del sistema físico en función de la temperatura T a presión fija P , se puede obtener de $\mathcal{H}_{RS}(\lambda)$ variando el parámetro de escala λ y presión de escala $P_S(\lambda)$ a una temperatura fija T_0 , en este caso la fuerza generalizada f_λ (ecuación 3.4) que conecta los dos estados será

$$\frac{\partial H_{RS}}{\partial \lambda} = U_{int} + \frac{dP_S(\lambda)}{d\lambda}, \quad (3.33)$$

ahora podemos aplicar el método TI, para estimar el trabajo reversible que conecta esos dos estados, con λ variando desde $\lambda_i = 1$ hasta $\lambda_f = \lambda$

$$G(P_S(\lambda), T_0; \lambda) - G(P_S(1), T_0; 1) \equiv W_{rev}(\lambda) = \int_1^\lambda d\lambda' \left[\langle U_{int} \rangle + \frac{dP_S(\lambda)}{d\lambda} \langle V \rangle \right], \quad (3.34)$$

nuevamente podemos estimar el W_{rev} en función del trabajo dinámico, que resulta en este caso

$$W_{dyn}^{1 \rightarrow \lambda} = \int_0^{t_s} dt \frac{d\lambda}{dt} \left[U_{int}(t) + \frac{dP_S(\lambda)}{d\lambda} V(t) \right]_{\lambda(t)}, \quad (3.35)$$

y realizamos también el proceso de escalonamiento en la dirección opuesta, la energía libre de Gibbs del sistema físico $G(P, T)$ en el intervalo de temperatura entre T_0 y T_0/λ_f a presión fija P viene dada por

$$G(P, T) = \frac{T}{T_0} G(P, T_0) + \frac{3}{2} N k_B T \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) + \frac{T}{T_0} \left(\frac{\overline{W}_{dyn}^{1 \rightarrow \lambda} - \overline{W}_{dyn}^{\lambda \rightarrow 1}}{2} \right), \quad (3.36)$$

donde λ varia de 1 a λ .

Es importante tener en cuenta que la aplicación de este enfoque requiere el conocimiento de la energía libre absoluta de Gibbs del sistema físico a una temperatura T_0 y presión P , que puede calcularse conociendo la energía libre de Helmholtz F a la temperatura T_0 y el volumen promedio V que corresponde a la presión externa P , utilizando la siguiente relación termodinámica

$$G(P, T_0) = F(V, T_0) + PV \quad (3.37)$$

donde $F(V, T_0)$ se puede determinar aplicando el método AS, detallado anteriormente.

3.2.4. Energía libre en función de la presión: método de conmutación adiabática

Supongamos que la energía libre de Gibbs $G(P_0, T)$ de un sistema físico se conoce a cierta presión P_0 y temperatura T , y ahora deseamos determinar $G(P, T)$ para otro valor de presión manteniendo fijo la temperatura, es decir a lo largo de una isoterma, donde el Hamiltoniano del sistema físico es

$$H_{int} = K + U_{int} + PV, \quad (3.38)$$

si tomamos la presión externa como el parámetro de acoplamiento del Hamiltoniano, el trabajo asociado con un proceso reversible a lo largo de una ruta que conecta el sistema físico a la presión P_0 y la presión de interés P es

$$G_{int}(P, T) - G_{int}(P_0, T) = \int_{P_0}^P \left\langle \frac{\partial H_{int}}{\partial P'} \right\rangle dP' = \int_{P_0}^P \langle V \rangle dP', \quad (3.39)$$

donde los brackets en la ecuación 3.39 indican el volumen promedio para cada presión externa realizando simulaciones de equilibrio en el ensamble isotérmico-isobárico. Alternativamente, existe una forma eficiente de evaluar la integral a lo largo de una simulación de no-equilibrio, donde el valor de la presión externa $P(t)$ cambia dinámicamente, de tal manera que, al comienzo de la simulación $P(0) = P_0$ y al final $P(t_s) = P$. En este caso,

el trabajo se estimará en términos del trabajo dinámico

$$W_{dyn} = \int_0^{t_s} dt \left. \frac{dP(t)}{dt} \right|_t V(t). \quad (3.40)$$

en este proceso de conmutación, no solo los puntos iniciales y finales de la trayectoria corresponden a situaciones físicas, como es habitual en las simulaciones AS, sino que la información recopilada en los estados intermedios de la ruta también tiene un significado físico. Como consecuencia, se obtiene la energía libre de Gibbs de un sistema en un amplio intervalo de presión, siempre que se conozca la energía libre de Gibbs del sistema de interés en un estado de referencia[31], usamos nuevamente la ecuación 3.16 para determinar la energía libre de Gibbs a temperatura T y presión P

$$G(P, T) = G(P_0, T) + \frac{\overline{W}_{dyn}^{i \rightarrow f} - \overline{W}_{dyn}^{f \rightarrow i}}{2}. \quad (3.41)$$

Como se señaló, el método RS representa un avance importante desde el punto de vista computacional para calcular la energía libre del sistema de interés, permite determinar la curva de energía libre del sistema en función de la temperatura a través de un conjunto de simulaciones de corto periodo de tiempo comparado con cualquier simulación de equilibrio. Sin embargo, el método RS es limitado cuando se trata de determinar la curva de coexistencia de fases en sistemas físicos. Esto se debe a que cada punto de la curva la coexistencia de fases de un sistema se determina a través de la igualdad de las energías libres de las dos fases del sistema. De esta manera, cuando vamos a calcular la curva de coexistencia de fases utilizando los métodos AS y RS en el dominio P-T, necesitamos un conjunto apreciable de simulaciones para determinar diferentes condiciones de coexistencia para determinar por completo la curva de coexistencia.

3.3. Integración dinámica de Clausius-Clapeyron

Como vimos al final de la sección anterior, la determinación de la coexistencia de fase de un sistema a través de cálculos con energía libre requiere un esfuerzo computacional considerable para determinar los valores de energía libre asociado con las dos fases. El trabajo involucrado en estos cálculos es notoriamente grande, incluso utilizando los métodos AS y RS presentados en las secciones anteriores. Debido a esos problemas, técnicas indirectas han sido de gran importancia en el estudio de las transiciones de fase, donde las propiedades termodinámicas de cada fase evolucionan individualmente.

Una técnica de simulación indirecta bastante conocida calcula la curva de coexistencia entre dos fases de un sistema en equilibrio termodinámico a través de la integración de Clausius-Clapeyron (CCI). La integración se realiza a través de la aproximación de

múltiples etapas como fue utilizado en el método TI para calcular las diferencias en energía libre. Por esta razón, cada estado calculado sobre la curva de coexistencia se determina mediante promedios sobre el ensamble, realizados con las fases del sistema en equilibrio termodinámico. Como sabemos la ecuación de Clausius-Clapeyron que describe la coexistencia de fase en el dominio de presión-temperatura tiene la siguiente forma,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V}, \quad (3.42)$$

La principal idea contenida en la CCI, es que una vez conocida una condición de coexistencia entre las fases a partir de cálculos de energía libre, podemos estimar toda la curva de coexistencia de fases sin la necesidad de hacer más cálculos de energía libre. EL el resto de los puntos sobre la curva de coexistencia se determinaría variando la temperatura del sistema y calculamos la presión usando la ecuación 3.42. La presión del sistema que se determina de esta manera, asegura que las dos fases del sistema evolucionarán mientras se mantiene el mismo valor de la energía libre de Gibbs entre ellas[32].

La aplicación del método CCI en simulación se realiza de la siguiente manera: dada una condición de coexistencia inicial $(P_0; T_0)$ entre dos fases I y II , se modifica la temperatura en un valor ΔT y se calcula la nueva presión de coexistencia que corresponde a la nueva temperatura utilizando los promedios termodinámicos de la entalpía y el volumen de la siguiente manera,

$$\Delta P = \frac{1}{T} \left(\frac{\langle H \rangle_I - \langle H \rangle_{II}}{\langle V \rangle_I - \langle V \rangle_{II}} \right) \times \Delta T, \quad (3.43)$$

donde ΔP es la variación de la presión y la temperatura T es igual a $T_0 + \Delta T$.

Una alternativa computacionalmente eficiente del método de integración de múltiples etapas descrito anteriormente, se obtendría reemplazando el conjunto de estados de equilibrio discretos, por una secuencia casi continua de estados obtenidos dinámicamente con las fases del sistema fuera del equilibrio. Este tipo de aproximación no desperdiciaría el esfuerzo computacional para equilibrar estados sucesivos a lo largo del camino de integración. El único inconveniente en este tipo de proceso, sería la naturaleza irreversible del procedimiento de integración basado en estados no-equilibrio. Como solo en el límite de que el proceso sea casi-estático, podríamos obtener un resultado reversible con este tipo de simulación. Sin embargo, como se mencionó en las secciones anteriores para los métodos AS y RS, la convergencia de los resultados no-equilibrio para el límite reversible es bastante rápido. Por esta razón, se ha demostrado que las simulaciones realizadas con aproximaciones que dejan el sistema fuera del equilibrio pueden reproducir resultados precisos utilizando un tiempo de cálculo relativamente corto.

El método de integración dinámica de Clausius-Clapeyron (***dynamical Clausius-Clapeyron Integration - dCCI***) explora precisamente estas ideas al mapear la curva de coexistencia de fase utilizando solo una simulación computacional, con el sistema mantenido a la misma temperatura. El mapeamento se realiza con las fases del sistema en celdas computacionales separadas, como en el caso del procedimiento de integración de múltiples etapas en equilibrio. Sin embargo, la construcción de la curva de coexistencia no se realiza a través de una serie de simulaciones de equilibrio separadas, sino a través de un cálculo realizado por una sola simulación en la que las fases evolucionan sobre una secuencia continua de condiciones de coexistencia de un proceso explícitamente dependiente del tiempo. Este método es inspirado en el método RS aplicado para las dos fases del sistema en condiciones específicas, que tienen como objetivo garantizar la coexistencia entre las fases. Precisamente, los conceptos de escala existentes dentro del método RS permiten explorar las propiedades termodinámicas del sistema para una amplia variedad de temperaturas, en simulaciones donde la temperatura del termostato se mantiene fija[33, 34].

Para deducir las ecuaciones utilizadas en el método dCCI, debemos considerar como punto de partida una condición de coexistencia entre las fases del sistema en equilibrio termodinámico, esto sucede cuando las energías libres de ambas fases son iguales

$$G_I = G_{II} \quad (3.44)$$

a través de la ecuación 3.34 es posible calcular el valor de la energía libre de Gibbs a lo largo de una ruta termodinámica específica, haciendo una variación del parámetro λ , de esta manera, podemos aplicar el método RS para determinar una curva de coexistencia de fase completa en el dominio de presión-temperatura, mediante el uso de una única simulación de escalonamiento realizada a una temperatura fija T_0 . Este enfoque representa la implementación del método dCCI. Bajo la condición $G_I = G_{II}$, considere un sistema con dos fases de equilibrio I y II con igual energía libre de Gibbs a una presión P y temperatura T . Por lo tanto, dadas las ecuaciones 3.30, 3.31 y 3.36 es fácil ver que podemos representar la coexistencia de fases de dos sistemas en términos de dos sistemas escalonados asociados con ambas fases a una temperatura T_0 , con factor de escala $\lambda = T_0/T$ y presión $P_S = \lambda P$. De modo que al determinar la curva de coexistencia $P_{coex}(T)$, se vuelve equivalente a extrapolar la curva de coexistencia $P_{coex}(\lambda, T_0)$ del sistema escalonado a una temperatura T_0 . Esto se puede hacer en una simulación dinámica, en la que pequeños cambios en el parámetro de escala van acompañados de cambios en la presión P_S , de tal manera que los trabajos realizados en ambos sistemas sea el mismo.

Por lo tanto, a partir de una condición conocida de coexistencia de fase y sometiendo ambas fases a una perturbación reversible $d\lambda$ y $d\lambda(dP_S/d\lambda)$, tenemos que las energías

libres de las dos fases de los sistemas escalonados cambiarán según la variación del trabajo presentado en la ecuación 3.34

$$dG_I(P_S(\lambda), T_0; \lambda) = dW_{rev,I}(\lambda) = d\lambda \left[\langle U_{int} \rangle_I + \frac{dP_S}{d\lambda} \langle V \rangle_I \right], \quad (3.45)$$

$$dG_{II}(P_S(\lambda), T_0; \lambda) = dW_{rev,II}(\lambda) = d\lambda \left[\langle U_{int} \rangle_{II} + \frac{dP_S}{d\lambda} \langle V \rangle_{II} \right], \quad (3.46)$$

donde $dG_I(P_S(\lambda), T_0; \lambda)$ y $dG_{II}(P_S(\lambda), T_0; \lambda)$ representan el cambio infinitesimal en la energía libre de los sistemas escalonados, en cada una de las fases, debido a la variación $d\lambda$ del parámetro de acoplamiento.

Por lo tanto, dado que las dos fases comenzaron a evolucionar a partir de una condición de equilibrio termodinámico previamente conocida, tenemos que mantener la coexistencia de las fases, debido a una perturbación infinitesimal, haciendo que las variaciones en las energías libres de Gibbs sean las mismas $dG_I = dG_{II}$, del cual obtenemos la siguiente relación entre la presión y la temperatura de las fases del sistema,

$$\frac{dP_S}{d\lambda} = - \left(\frac{\langle U_{int} \rangle_I - \langle U_{int} \rangle_{II}}{\langle V \rangle_I - \langle V \rangle_{II}} \right), \quad (3.47)$$

donde la temperatura está representada por el parámetro de acoplamiento λ de acuerdo con la ecuación 3.30.

De forma análoga a lo que se hizo para estimar la energía libre realizando simulaciones con el sistema fuera del equilibrio, podemos cambiar la ecuación 3.47 a una ecuación con variación dinámica del parámetro λ , transformándolo en la ecuación dCCI

$$\frac{dP_S}{dt} = - \frac{d\lambda}{dt} \left(\frac{U_I(t) - U_{II}(t)}{V_I(t) - V_{II}(t)} \right), \quad (3.48)$$

donde los promedios en el ensamble de las energías potenciales y volúmenes han sido reemplazados por valores instantáneos a lo largo de un proceso dependiente del tiempo, integrando la ecuación 3.48, obtenemos la curva de coexistencia de fase

$$P_S(\lambda(t_s)) = P_S(\lambda = 1) - \int_0^{t_s} dt \frac{d\lambda}{dt} \left(\frac{U_I(t) - U_{II}(t)}{V_I(t) - V_{II}(t)} \right). \quad (3.49)$$

Dada una condición de coexistencia inicial, la integración de esta ecuación proporciona un estimador dinámico para toda la curva de coexistencia a partir de una sola simulación de no-equilibrio, en la que ambas fases son simuladas simultáneamente. En la práctica, uno debería considerar apenas cambios finitos del parámetro de acoplamiento λ en la

ecuación 3.49, de tal manera que obtenemos

$$P_{S,coex}(\lambda_{k+1}) = P_{S,coex}(\lambda_k) - (\lambda_{k+1} - \lambda_k) \frac{\Delta U_k}{\Delta V_k} \quad (3.50)$$

donde $\Delta U_k = U_I(\mathbf{r}_k) - U_{II}(\mathbf{r}_k)$ y $\Delta V_k = V_{I,k} - V_{II,k}$, el valor inicial de λ siempre se establece como igual a 1, y se varía de acuerdo con la ecuación 3.30 para alcanzar la temperatura deseada T , dependiendo de la tasa de cambio de λ se puede obtener una presión de coexistencia escalonada determinada por $P_S(\lambda)$ para diferentes valores de λ de la ecuación 3.50 y usando la relación de escala ecuación 3.31 obtenemos la presión de coexistencia P_{coex} , esto significa que obtenemos la línea de coexistencia como la presión de coexistencia en un amplio intervalo de temperatura $P_{coex}(T)$.

En el caso que la curva de coexistencia tiene una pendiente pequeña (en valor absoluto), es decir, la derivada de la presión con respecto a la temperatura tiene un valor pequeño, como es común en las curvas de coexistencia sólido-sólido, es más conveniente usar el parámetro λ , como parámetro de control y la ecuación 3.50. Si, por otro lado, se espera que la curva de coexistencia tenga una pendiente alta (en valor absoluto), es decir, la derivada de la presión con respecto a la temperatura tiene un alto valor, como es común en las curvas de coexistencia de sólido-líquido y fluido-fluido, en esos casos es mas conveniente usar la presión P como parámetro de control, que se puede obtener invirtiendo la relación entre λ y P_S en la ecuación 3.50, resultando en la siguiente ecuación a integrar numéricamente

$$\lambda_{k+1} = \lambda_k \left(\frac{1 + P_k \Delta V_k / \Delta U_k}{1 + P_{k+1} \Delta V_k / \Delta U_k} \right) \quad (3.51)$$

y utilizando las relaciones de escala ecuaciones 3.31 y 3.30, obtenemos la curva de coexistencia como la temperatura de coexistencia en un amplio intervalo de presiones $T_{coex}(P)$.

Capítulo 4

Diagrama de fase del silicio a partir de simulaciones atomísticas

En este capítulo, determinaremos el diagrama de fase de Si en un rango de presiones que cubren de 0 a 15 GPa y temperaturas que sobrepasan el punto de fusión, las curvas de coexistencia de fases y el punto triple entre las fases diamante, líquido y β -tin. Para este fin será empleado técnicas de simulación eficientes para calcular las energías libres de las fases y el método dCCI.

4.1. Detalles computacionales

Nuestro trabajo tiene como objetivo, estudiar la termodinámica de las fases del silicio. Las propiedades termodinámicas se obtienen de la energía libre de Gibbs, calculada eficientemente mediante una combinación de técnicas de conmutación adiabática (AS) y escalonamiento reversible (RS), ambas presentados en la sección 3. Aplicamos los métodos AS y RS en simulaciones MD usando el software LAMMPS[35] en los ensambles NVT y NPT, los detalles de los métodos se pueden ver en la sección 2, usamos el potencial de Stillinger-Weber para modelar el silicio.

Para todas las fases usamos celdas computacionales que contienen 8000 átomos sujetos a condiciones periódicas de contorno. El control de presión se obtuvo usando el barostato de Parrinello-Rahman y de la temperatura a través del termostato de Langevin. Se usó un paso de integración de $\Delta t = 1$ fs.

Inicialmente determinaremos tres puntos de coexistencia: (i) la temperatura de fusión del silicio en la fase de diamante (Si-cd) a 0.0 GPa, (ii) la temperatura de fusión de silicio en la fase de β -tin (Si- β -tin) a 15.0 GPa y (iii) la presión de coexistencia entre las fases sólidas Si-cd y Si- β -tin a 400 K.

Finalmente con los tres puntos de coexistencia (iv) aplicaremos el método dCCI para calcular el diagrama de fase de silicio y el punto triple entre las fases.

4.2. Temperatura de fusión

El punto de fusión se define como la temperatura en que las energías libre de Gibbs de las fases sólida y líquida se igualan, el punto de fusión se puede determinar si conocemos las energías libres de Gibbs de las dos fases como funciones de la temperatura con precisión en torno del punto de fusión.

El método para calcular el punto de fusión T_m de un elemento puro puede describirse mediante los siguientes pasos:

1. Seleccionamos la temperatura T_1 (inferior al valor estimado de T_m) y presión P para la fase sólida.
2. Determinamos el volumen de equilibrio V_1 del sólido cristalino en T_1 a través de una simulación MD en el ensamble NPT.
3. Determinamos la energía libre de Helmholtz F_s de la fase sólida en V_1 y T_1 , a través del método AS utilizando como sistema de referencia el cristal de Einstein, a partir de $G_s = F_s + PV_1$ obtenemos un punto de referencia de la energía libre de Gibbs de la fase sólida, en el caso que la presión $P = 0$, la energía de Gibbs y Helmholtz son iguales.
4. Para obtener la energía libre de Gibbs, $G_s(T)$, de la fase sólida en función de la temperatura utilizamos el método RS dentro de un intervalo de temperatura $T_1 < T_m < T_2$, que implica que el parámetro de acoplamiento λ varía de 1 a T_1/T_2 .
5. Seleccionamos la temperatura T_2 (superior al valor estimado de T_m) y presión P para la fase líquida.
6. Determinamos el volumen de equilibrio V_2 del líquido en T_2 a través de una simulación MD en el ensamble NPT.
7. Determinamos la energía libre de Helmholtz A_l de la fase líquida en V_2 y T_2 , a través del método AS utilizando como sistema de referencia el modelo UF, a partir de $G_l = A_l + PV_2$ obtenemos un punto de referencia de la energía libre de Gibbs de la fase líquida, en el caso que la presión $P = 0$, la energía de libre de Gibbs y Helmholtz son iguales.
8. Para obtener la energía libre de Gibbs, $G_l(T)$, de la fase líquida en función de la temperatura utilizamos el método RS dentro de un intervalo de temperatura $T_1 < T_m < T_2$, que implica que el parámetro de acoplamiento λ varía de 1 a T_2/T_1 .
9. Graficamos $G_s(T)$ y $G_l(T)$ juntos y determinamos la temperatura de fusión como el punto de intersección de las dos curvas.

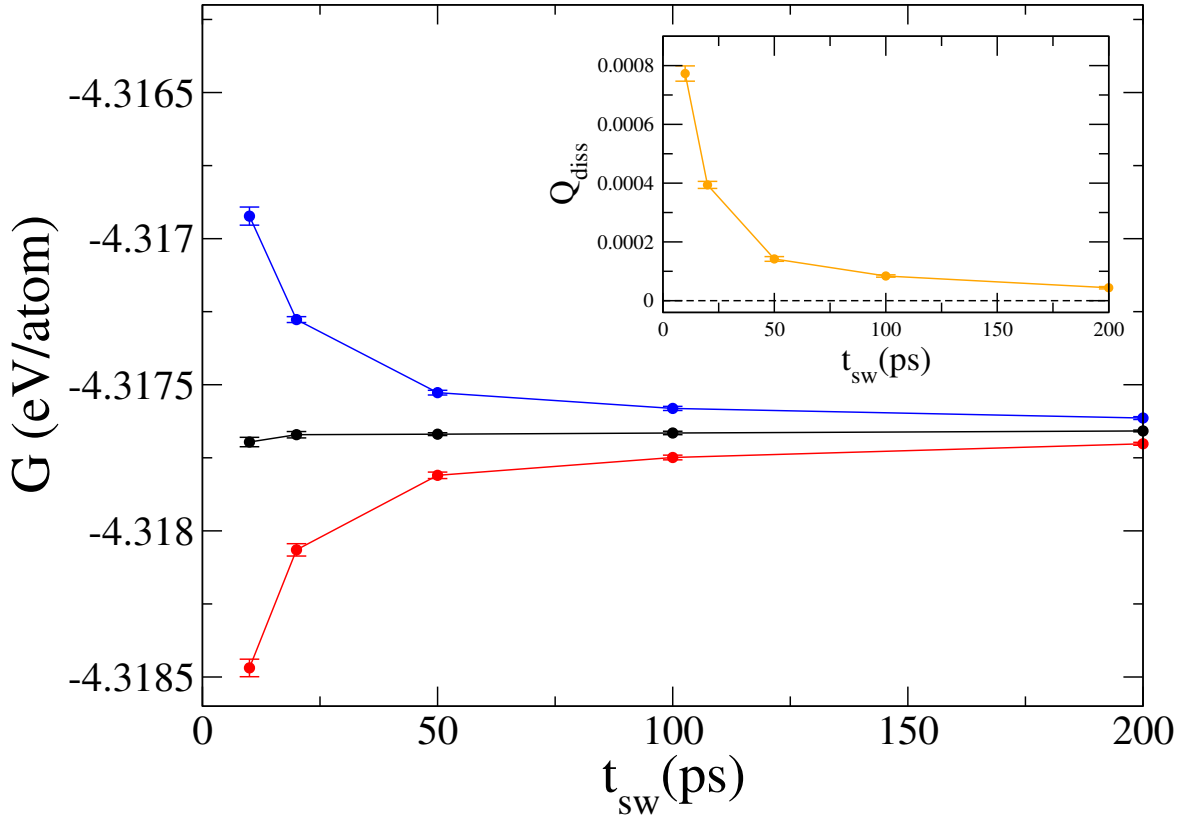


FIGURA 4.1: Convergencia de la energía libre Gibbs absoluta de Si-cd a 400 K y presión nula, obtenido de simulaciones de AS en función del tiempo de conmutación t_{sw} . Los círculos (●), (●) y (●), representan los procesos de ida, regreso y promedio, respectivamente. (**Recuadro**) Energía disipada en función del tiempo de conmutación t_{sw} .

Primero determinamos el volumen de equilibrio de la fase Si-cd a $T_1 = 400$ K y presión nula, realizando una equilibración del sistema durante 0,2 ns y luego determinamos el valor promedio del volumen en un intervalo de tiempo de 1,0 ns y determinamos el deslizamiento cuadrático promedio. Realizamos una simulación NVT (usando el volumen promedio calculado previamente) para determinar el $\langle(\Delta\mathbf{r})^2\rangle$ con el fin de estimar la constante de mola del sistema, necesario para determinar la energía libre Helmholtz del sistema de referencia.

Luego, con los parámetros determinados anteriormente (Tabla 4.1), realizamos simulaciones NVT para calcular la energía libre de Helmholtz de Si-cd a 400 K, utilizando como sistema de referencia el cristal de Einstein, el sistema se equilibró durante 100 ps antes de aplicar el método AS, este proceso es efectuado sobre 10 independientes simulaciones (proceso de ida y regreso) sobre el sistema. Para verificar la convergencia de la

$a(\text{\AA})$	$\langle(\Delta\mathbf{r})^2\rangle (\text{\AA}^2)$	$k (\text{eV}/\text{\AA}^2)$
5,43947	23,781	6,113

TABLA 4.1: Donde a es el parámetro de red, $\langle(\Delta\mathbf{r})^2\rangle$ el deslizamiento cuadrático promedio y k la constante elástica del sistema.

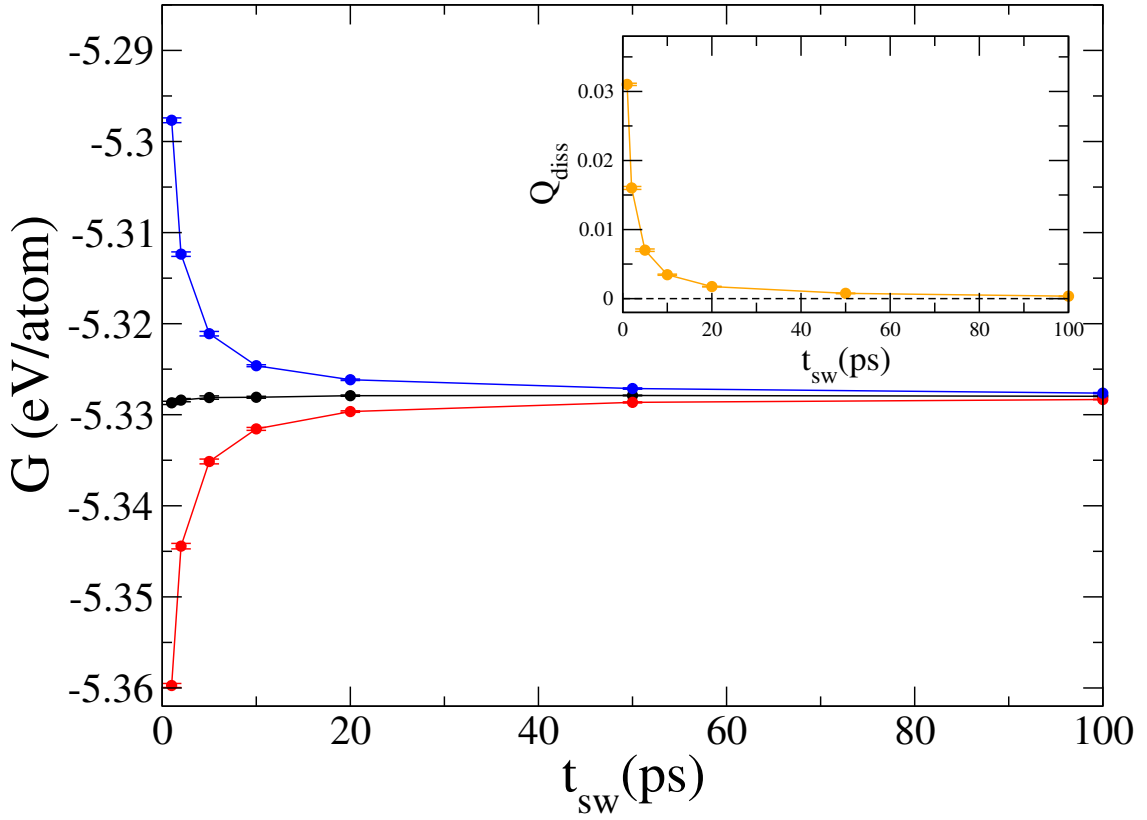


FIGURA 4.2: Convergencia de la energía libre Gibbs absoluta del Si líquido a 2200 K y presión nula, obtenido de simulaciones de AS en función del tiempo de conmutación t_{sw} . Los círculos (●), (●) y (●), representan los procesos de ida, regreso y promedio, respectivamente. (**Recuadro**) Energía disipada en función del tiempo de conmutación t_{sw} .

energía libre en los procesos AS, ejecutamos simulaciones para diferentes tiempos de conmutación (t_{sw}). Los resultados, son mostrados en la Fig. 4.1, podemos observar la rápida convergencia para tiempos de conmutación $t_{sw} > 50$ ps, así como una menor energía disipada con el aumento del tiempo de conmutación, resultando en un valor de la energía libre de Gibbs de Si-cd $G_s(T_1 = 400 \text{ K}) = -4,317658(3) \text{ eV/atom}$.

Ahora para la fase líquida determinamos el volumen de equilibrio a $T_2 = 2200 \text{ K}$ y presión nula, realizando simulaciones en el ensamble NPT, inicialmente equilibramos el sistema por 0,2 ns y luego determinamos el valor promedio del volumen en un intervalo de tiempo de 1,0 ns. Realizamos una simulación NVT (usando el volumen promedio calculado previamente) con el fin para determinar los parámetros del potencial UF (cuadro 4.2), necesarios para determinar la energía libre Helmholtz de la fase líquida.

$v(\text{\AA}^3/\text{atom})$	p	σ
19,1492	25	2

TABLA 4.2: Donde v es el volumen promedio por átomo, p y σ parámetros del potencial UF.

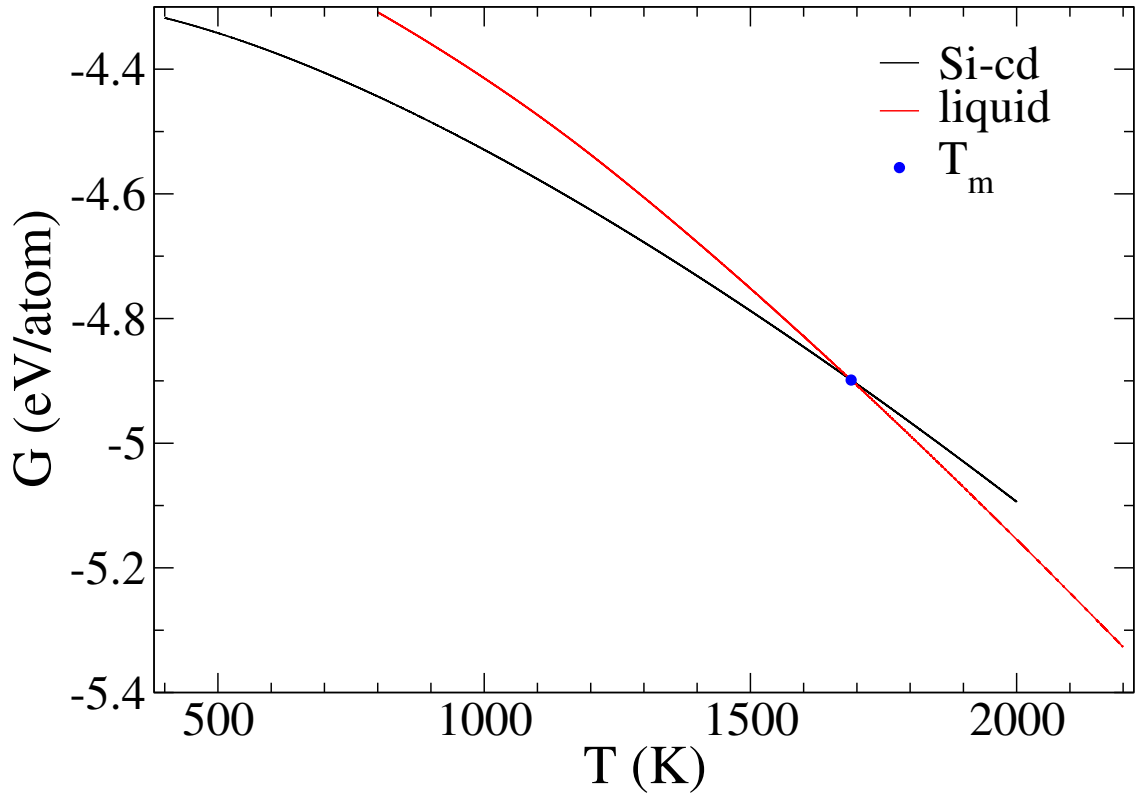


FIGURA 4.3: Resultados de RS para la energía libre de Gibbs en función de la temperatura a presión cero, (—) y (—) silicio diamante y líquido, respectivamente. El cruce de las curvas indica una temperatura de fusión (•) $T_m = 1689,2 \pm 0,3$ K.

A continuación realizamos simulaciones NVT para calcular la energía libre de Helmholtz de la fase líquida a 2200 K, utilizamos como sistema de referencia el modelo de UF con los parámetros mostrados anteriormente, el sistema de equilibra durante 100 ps antes de aplicar el método AS, este proceso es efectuado sobre 10 independientes simulaciones (proceso de ida y regreso) sobre el sistema. Para verificar la convergencia de la energía libre en los procesos AS, ejecutamos simulaciones para diferentes tiempos de conmutación (t_{sw}). Los resultados, son mostrados en la Fig. 4.2, podemos observar la rápida convergencia para tiempos de conmutación $t_{sw} > 20$ ps, así como una menor energía disipada con el aumento del tiempo de conmutación, resultando en un valor de la energía libre de Gibbs del líquido de silicio $G_l(T_2 = 2200 \text{ K}) = -5,32797(3) \text{ eV/atom}$.

Finalmente, usamos el método RS para calcular las curvas de energía libre de Gibbs en función de la temperatura para ambas fases a presión nula, usando los valores de referencia de la energía libre de Gibbs calculados anteriormente. En el caso de la fase Si-diamond el parámetro de escalonamiento λ varía entre $\lambda = 1$ a $\lambda = \lambda_f = 400/2000$, de modo que el intervalo de temperatura sea entre 400 K a 2000 K, con un tiempo de escalonamiento de $t_s = 500$ ps y determinar el trabajo dinámico como el promedio de 10 realizaciones independientes (proceso de ida y regreso). Para la fase líquida, el parámetro de escalonamiento λ varía entre $\lambda = 1$ a $\lambda = \lambda_f = 2200/800$, de modo que el intervalo de temperatura cubierto sea entre 2200 a 800 K, también $t_s = 500$ ps y los valores dinámicos

de trabajo resultan de un promedio sobre 10 realizaciones independientes (proceso de ida y regreso).

En la figura 4.3 se muestra las energías libre de Gibbs en función de la temperatura a 0.0 GPa para ambas fases, a través de la intersección de las curvas el valor de la temperatura de fusión a presión nula es $T_m = 1689,2(3)$ K, resultado en acuerdo con los reportados previamente[36].

4.3. Curva de coexistencia entre las fase Si-cd y la fase líquida

Una vez determinado un punto de coexistencia entre las fases Si-cd y líquido, aplicaremos le método dCCI para calcular completamente la curva de coexistencia entre dichas fases. Comenzamos simulando ambas fases a $T_m = 1689,2(3)$ K y $P = 0$, en este caso, la presión externa P se eligió como la variable independiente de control en el proceso de integración, que se varió entre los límites $P = 0,0$ GPa hasta $P = 10,2$ GPa. Cada

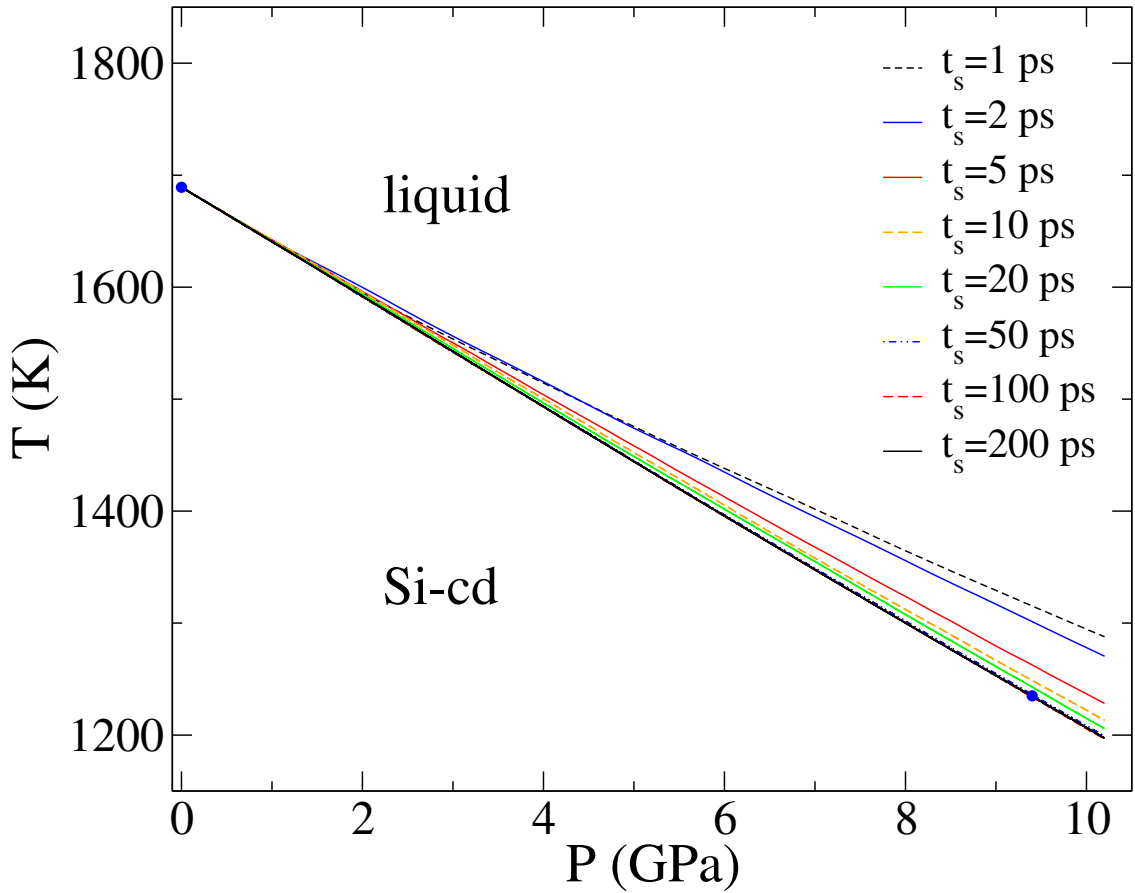


FIGURA 4.4: Resultados de la curva de coexistencia de fases entre la fase sólida Si-cd y líquida a través de la técnica dCCI en función del tiempo de escalonamiento t_s . Los (•) representan la temperatura de fusión entre Si-cd y el líquido a presión nula y a la presión de 9,4 GPa, utilizando el método RS.

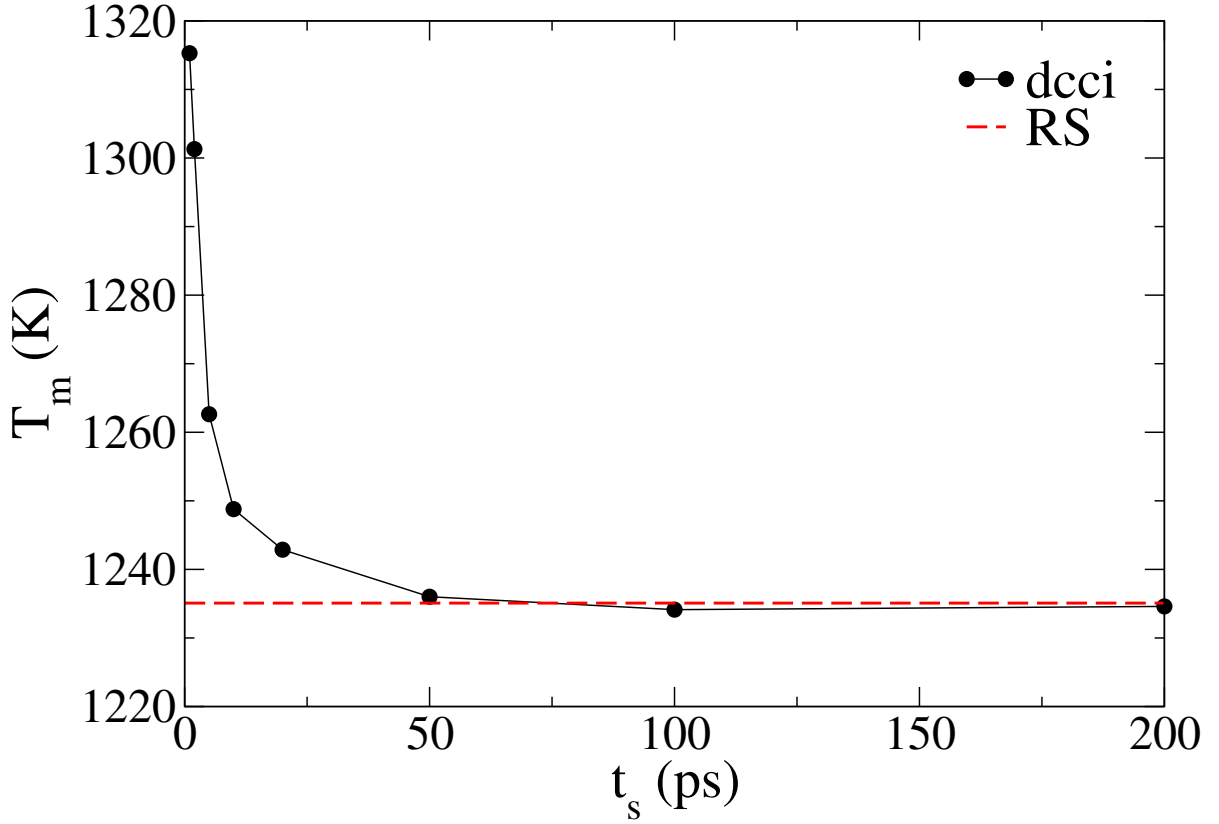


FIGURA 4.5: Convergencia de la temperatura de fusión T_m (●) a 9.4 GPa en función del tiempo de escalonamiento t_s a través del método dCCI. (- -) corresponde al valor de T_m a 9,4 GPa obtenido utilizando el método RS.

proceso se inició a partir de configuraciones equilibradas por 100 ps, en ambas células correspondientes a la condición inicial de coexistencia. Para verificar la convergencia de la curva de coexistencia de fases en el proceso de integración, ejecutamos simulaciones dCCI para diferentes tiempos de escalonamiento (t_s). Los resultados, son mostrados en la Fig. 4.4, podemos observar la rápida convergencia para tiempos de escalonamientos $t_s > 50$ ps.

Con el fin de estimar los efectos asociados con la naturaleza irreversible del método dCCI, investigamos la convergencia de las temperaturas de coexistencia en función de los tiempos de escalonamiento t_s , comparándolo con la temperatura de fusión de Si-cd a $P = 9,4$ GPa obtenido usando los métodos AS y RS (ver apéndice B). La fig. 4.5 muestra el valor de la temperatura de coexistencia a la presión $P = 9,4$ GPa determinada a partir de ejecuciones del método dCCI, observamos que la temperatura de coexistencia converge para $t_s > 50$ ps por proceso, alcanzando un valor asintótico por encima de los 100 ps.

4.4. Temperatura de fusión de la fase Si- β -tin

Habiendo calculado el primer punto de coexistencia de fases, ahora determinaremos el segundo punto de coexistencia entre las fases Si- β -tin y la fase líquida a 15,0 GPa, es

$v(\text{\AA}^3/\text{atom})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$	$\langle(\Delta r)^2\rangle (\text{\AA}^2)$	$k (\text{eV}/\text{\AA}^2)$
16,1735	6,76395	2,84864	0,0760	1,362

TABLA 4.3: Donde v es el volumen por átomo, b y c son los parámetros de la red, $\langle(\Delta r)^2\rangle$ el deslizamiento cuadrático promedio y k la constante elástica del sistema.

decir la temperatura de fusión del silicio a 15,0 GPa, para este fin necesitamos determinar las curvas de energía libre de Gibbs en función de la temperatura a 15,0 GPa para ambas fases.

El protocolo para determinar la energía libre de Gibbs en función de la temperatura para la fase Si- β -tin es idéntico al usado anteriormente para la fase Si-cd. Donde son obtenidos los siguientes parámetros para la fase Si- β -tin a $T_1 = 400$ K y una presión de 15,0 GPa

Con los parámetros determinados en el cuadro 4.3, aplicamos el método AS para determinar la energía libre de Helmholtz de Si- β -tin, en este caso la energía libre no es igual a la energía libre de Gibbs, debido a que la presión no es nula, por lo tanto debe se adicionar el termino PV a los valores obtenidos a través del método AS. Los resultados de la energía libre de Gibbs, son mostrados en la Fig. 4.6, podemos observar la rápida

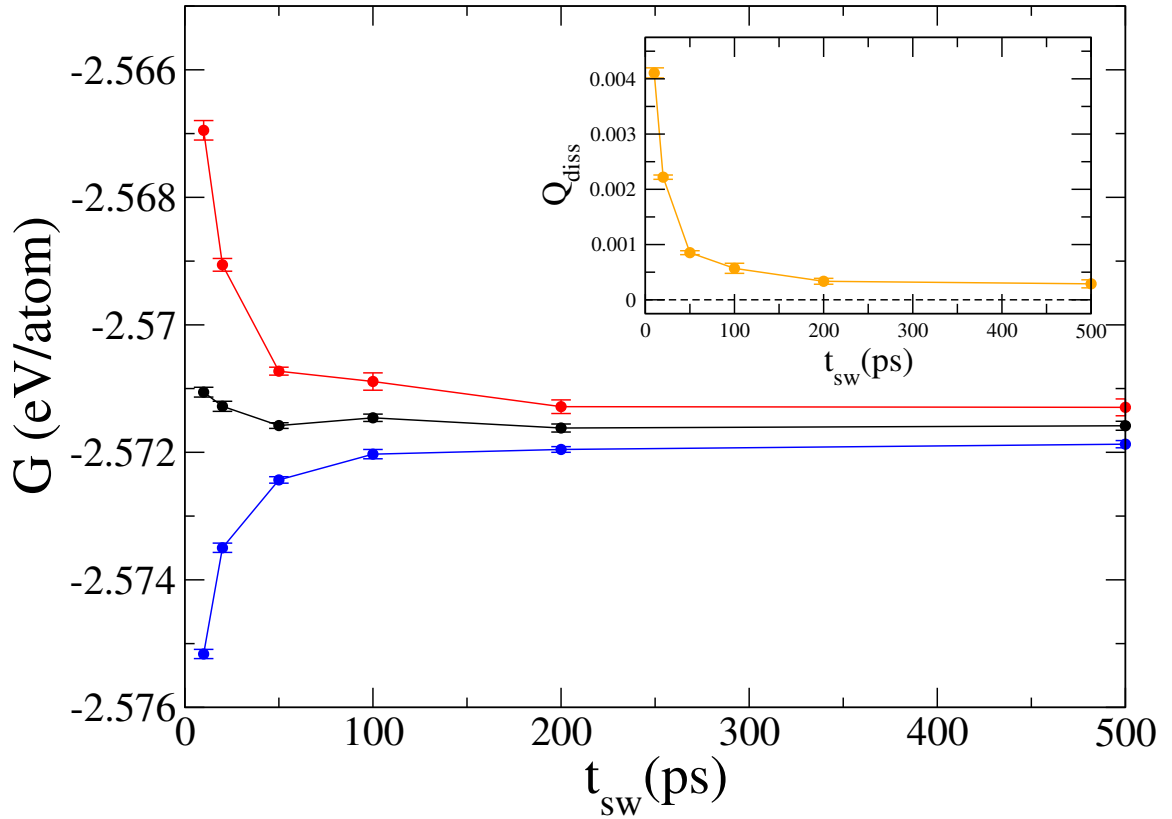


FIGURA 4.6: Convergencia de la energía libre Gibbs absoluta de Si- β -tin a 400 K y 15.0 GPa, obtenido de simulaciones de AS en función del tiempo de conmutación t_{sw} . Los círculos (●), (●) y (●), representan los procesos de ida, regreso y promedio, respectivamente. (**Recuadro**) Energía disipada en función del tiempo de conmutación t_{sw} .

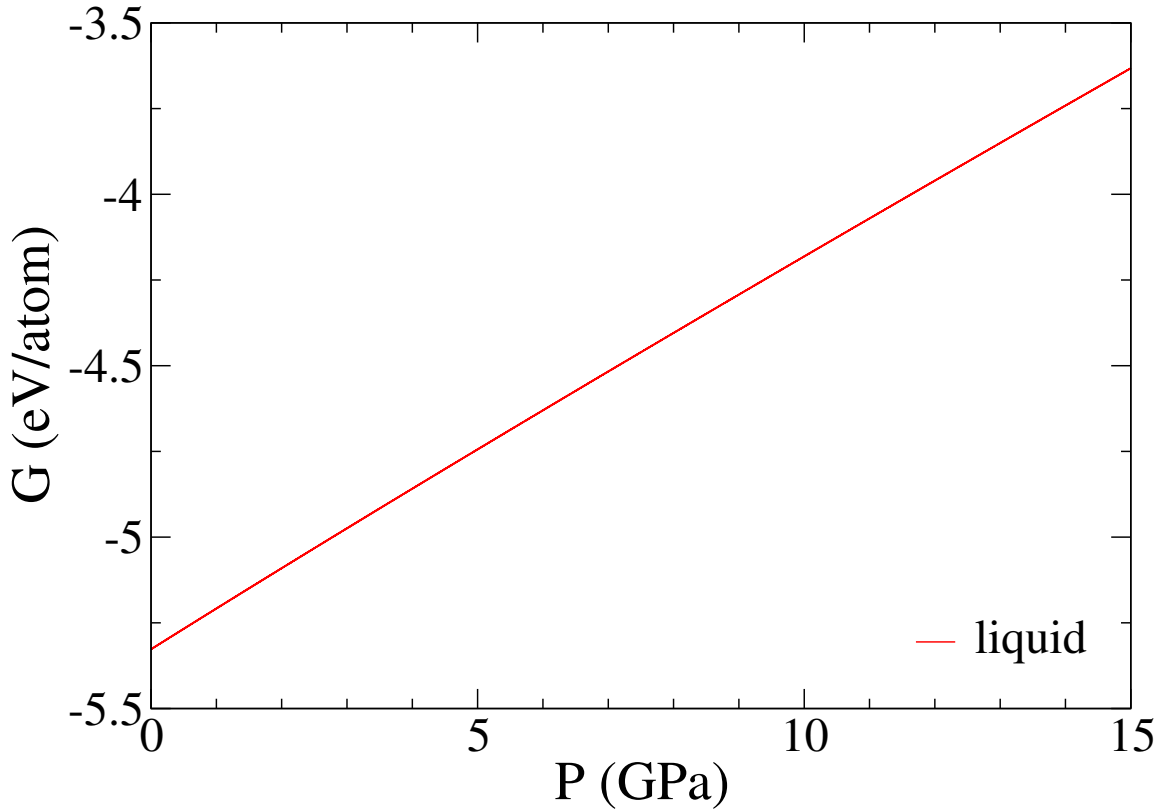


FIGURA 4.7: energía libre de Gibbs del líquido de silicio (—) en función de la presión a 2200 K a través del método AS

convergencia para tiempos de conmutación $t_{sw} > 200$ ps, así como una menor energía disipada con el aumento del tiempo de conmutación, resultando en un valor de la energía libre de Gibbs de Si- β -tin $G_s(T_1 = 400 \text{ K}) = -2,571583(7) \text{ eV/atom}$.

A continuación determinaremos la energía libre de Gibbs de la fase líquida en función de la presión a 2200 K, en este caso aplicaremos el método AS para determinar la energía libre de Gibbs en función de la presión, usando como punto de referencia la energía libre de Gibbs de la fase líquida determinado a presión nula, en este caso la presión es utilizado como el parámetro de control en el método AS, variando desde 0 GPa a 15,0 GPa, determinamos el trabajo mecánico de forma dinámica como el promedio de 10 realizaciones independientes (proceso de ida y regreso). Para verificar la convergencia de la energía libre de Gibbs en los procesos AS, ejecutamos simulaciones para diferentes tiempos de conmutación (t_{sw}), fue observado una rápida convergencia para tiempos de conmutación $t_{sw} > 50$ ps. En la fig. 4.7 es mostrado la energía libre de Gibbs de la fase líquida a 2000 K entre 0 GPa y 15,0 GPa, obtenemos que la energía libre de Gibbs de la fase líquida a 15,0 GPa es $G_l(T_1 = 2200 \text{ K}) = -3,63233(5) \text{ eV/atom}$. Nuevamente usaremos el método RS para calcular las curvas de energía libre de Gibbs en función de la temperatura para ambas fases a una presión de 15,0 GPa, usando los valores de referencia de la energía libre de Gibbs calculados anteriormente. En el caso de la fase Si- β -tin el parámetro de escalonamiento λ varía entre $\lambda = 1$ a $\lambda = \lambda_f = 400/1600$,

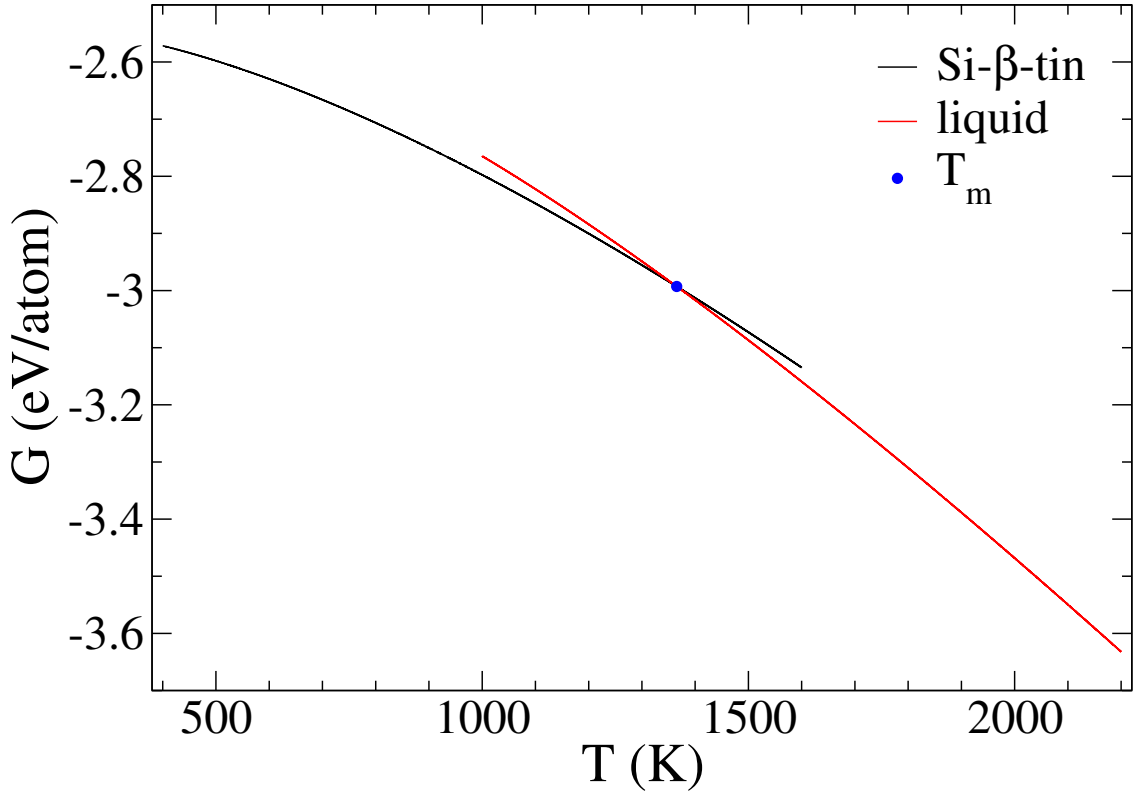


FIGURA 4.8: Resultados de RS para la energía libre de Gibbs en función de la temperatura a presión de 15.0 GPa, (—) y (—) silicio β -tin y líquido, respectivamente. La intersección de las curvas indica una temperatura de fusión (•) $T_m = 1365,3 \pm 0,3$ K.

de modo que el intervalo de temperatura sea entre 400 K a 1600 K, con un tiempo de escalonamiento de $t_s = 500$ ps y determinar el trabajo dinámico como el promedio de 10 realizaciones independientes (proceso de ida y regreso). Para la fase líquida, el parámetro de escalonamiento λ varía entre $\lambda = 1$ a $\lambda = \lambda_f = 2200/1000$, de modo que el intervalo de temperatura cubierto sea entre 2200 a 1200 K, también $t_s = 500$ ps y los valores dinámicos de trabajo resultan de un promedio sobre 10 realizaciones independientes (proceso de ida y regreso).

En la figura 4.8 se muestra las energías libre de Gibbs en función de la temperatura a 15,0 GPa para ambas fases, a través de la intersección de las curvas el valor de la temperatura de fusión a 15,0 GPa es $T_m = 1365,3(3)$ K.

4.5. Presión de coexistencia de las fases sólidas

La presión de coexistencia de las fases sólidas, se define como la presión a la cual las energías libre de Gibbs se igualan entre sí a lo largo de una misma isoterma, la presión de coexistencia P_{coex} de fases se puede determinar si conocemos las energías libres de Gibbs de las dos fases como funciones de la presión, para este fin aplicaremos el método AS para determinar las energías libre de Gibbs de las fases sólidas en función de la presión fijando la temperatura en 400 K.

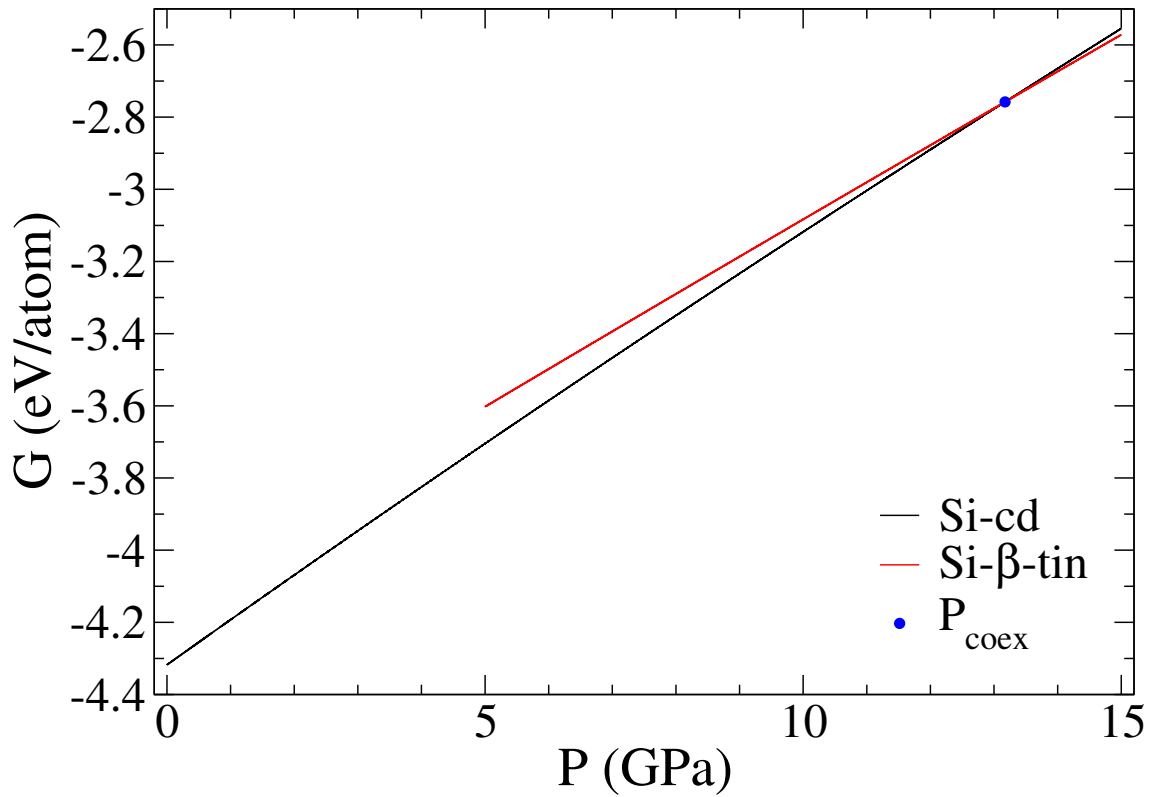


FIGURA 4.9: Resultados de AS para la energía libre de Gibbs en función de la presión a 400 K, (—) silicio diamante y (—) y β -tin. La intersección de las curvas indica la presión de coexistencia de las fases sólidas (•) $P_{coex} = 13,17346 \pm 0,00005$ GPa.

Para la fase Si-cd usamos como punto de referencia la energía libre de Gibbs calculado anteriormente a 400 K y presión nula, aplicamos el método AS, variando la presión desde 0 GPa a 15,0 GPa, determinando el trabajo mecánico como el promedio de 10 realizaciones independientes (proceso de ida y regreso), en este caso fue observado una rápida convergencia para tiempos de conmutación $t_{sw} > 50$ ps.

Luego para la fase Si- β -tin usamos como punto de referencia la energía libre de Gibbs calculado anteriormente a 400 K a una presión de 15,0 GPa, aplicamos el método AS, variando la presión desde 15,0 GPa hasta 5 GPa, determinando el trabajo mecánico como el promedio de 10 realizaciones independientes (proceso de ida y regreso), también fue observado una rápida convergencia para tiempos de conmutación $t_{sw} > 50$ ps.

En la fig. 4.9 se muestra las energías libres de Gibbs en función de la presión para las fases sólidas a 400 K, a través de la intersección de las curvas el valor estimado para la presión de coexistencia es $P_{coex} = 13,17346(5)$ GPa.

4.6. Diagrama de fases del silicio

En el siguiente cuadro 4.4 son presentados los 3 puntos de coexistencia de las fases analizadas, que fueron determinados a través de los métodos AS y RS. Anteriormente fue determinado la curva de coexistencia entre la fases Si-cd y líquido (ver fig. 4.4) a

coexistencia de fases	P (GPa)	T (K)
Si-cd y líquido	0,0	1689,2(3)
Si- β -tin y líquido	15,0	1365,3(3)
Si-cd y Si- β -tin	13,17346(5)	400,0

TABLA 4.4: Puntos de coexistencia obtenidos entre las diferentes fases consideradas en este estudio. Estos puntos son utilizados como condiciones iniciales para la integración dinámica de Clausius-Clapeyron.

través del método dCCI, con el objetivo de determinar completamente el diagrama de fases de silicio en el dominio P-T, determinamos las dos curvas de coexistencia de fases que restan: (i) la curva de coexistencia entre la fase Si- β -tin y la fase líquida, (ii) la curva de coexistencia entre las fases Si-cd y Si- β -tin

Para determinar la curva de coexistencia de fases entre la fase Si- β -tin y el líquido, usamos el punto de coexistencia determinado a 15,0 GPa como condición inicial para aplicar el método dCCI, la presión se varió linealmente entre una presión de $P = 15,0$ GPa hasta el valor final de $P = 9,4$ GPa, en este caso se observó que la curva coexistencia converge para $t_s > 100$ ps.

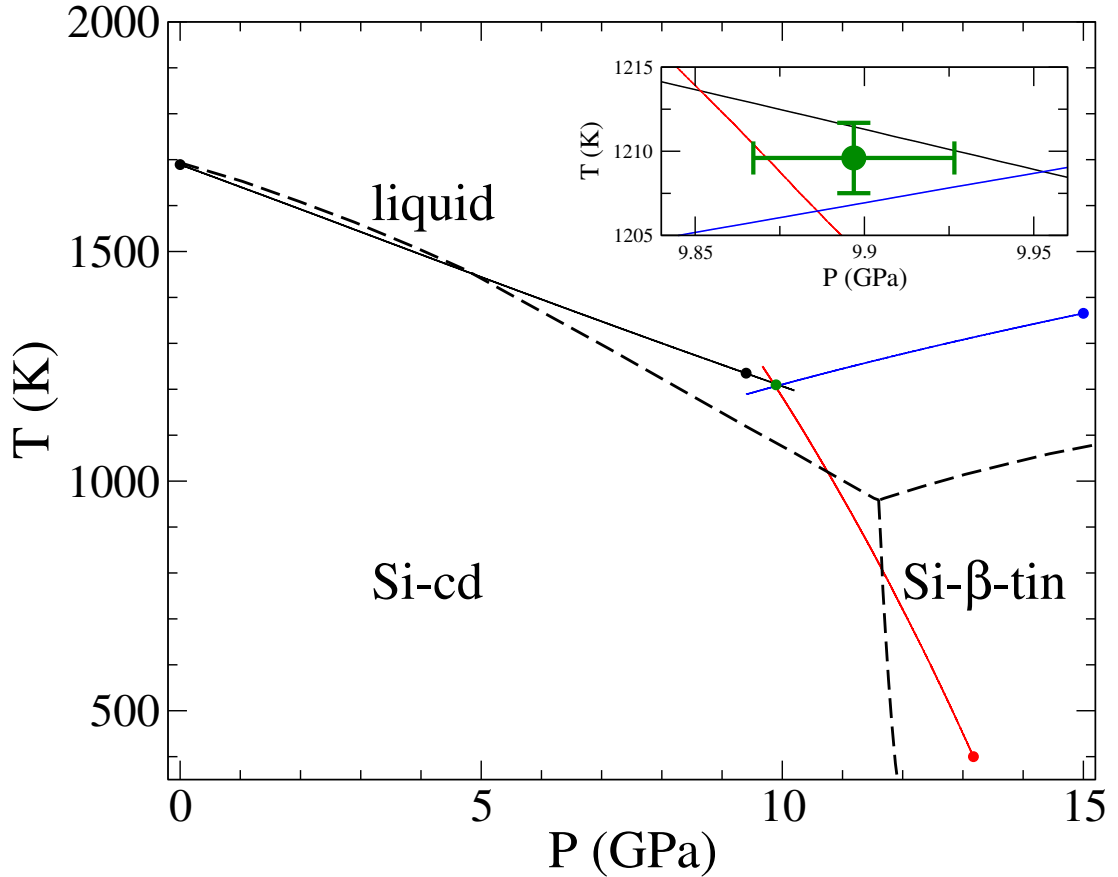


FIGURA 4.10: Diagrama de fases de silicio en el dominio P-T, (—), (—) y (—) son las curvas de coexistencia entre las fases de silicio: cd-líquido, β -tin-líquido y cd- β -tin, respectivamente y (---) corresponde a resultados fenomenológicos[37]. (recuadro) Punto triple (●) ($1689,2 \pm 0,3$ K; $9,90 \pm 0,03$ GPa).

Por último determinamos la curva de coexistencia entre las fases sólidas Si-cd y Si- β -tin, utilizando el punto de coexistencia determinado a 400 K como condición inicial para luego aplicar el método dCCI, en este caso es más adecuado el control de la temperatura, porque en la curva de coexistencia sólido-sólido presenta un pequeño cambio de presión para un grande intervalo de temperaturas. La temperatura es variada linealmente entre 400 K y 1250 K, cada proceso se inició a partir de configuraciones equilibradas en ambas celdas correspondientes a la condición de coexistencia conocida a 400 K, nuevamente se observó que la curva coexistencia converge para $t_s > 100$ ps.

En la fig. 4.10 mostramos el diagrama de fases del silicio modelado por el potencial Stillinger-Weber y a través de las intersecciones de las tres curvas de coexistencia determinamos el punto triple entre las fases previsto resulta en (1210(2) K, 9,90(3) GPa).

Comparamos nuestros resultados con los previsto por Yang et al.[37] usando el software Thermo-Calc¹, notamos que existe diferencias entre el diagrama de fases usando los métodos de no-equilibrio y el Thermo-Calc, donde el origen de esas diferencias es atribuido al modelo de potencial escogido para representar el silicio en las fases estudiadas, ya que originalmente el potencial de Stillinger-Weber fue desarrollado para estudiar el silicio en la fase diamante y la fase líquida a bajas presiones, como puede ser observado en la concordancia de las curvas de fusión de nuestros resultados y los previstos por Yang para presiones menores a 5 GPa.

¹Thermo-Calc es un software de cálculo termodinámico para abordar problemas como: Temperaturas de transformación, límites de solubilidad, diagrama de fases, etc, mediante modelos fenomenológicos que son desarrollados en base datos experimentales.

Capítulo 5

Conclusiones

Inicialmente fue presentado la técnica de simulación atómica conocida como Dinámica Molecular y mostramos cómo puede ser usada para realizar simulaciones que permiten controlar diferentes variables termodinámicas del sistema, como la temperatura y la presión. Se hizo énfasis en los aspectos metodológicos y de implementación de la técnica MD para realizar simulaciones en los diferentes ensambles.

En seguida fue presentado los métodos de no-equilibrio, como la conmutación adiabática (AS) y el escalonamiento reversible (RS), que permiten determinar la energía libre en un amplio intervalo de temperaturas y/o presiones, tanto para fases sólidas cristalinas y fases líquidas, adicionalmente es detallado el método de integración dinámica de Clausius-Clapeyron (dCCI), que permite determinar la curva de coexistencia de fases conociendo inicialmente un punto de coexistencia, con el propósito de determinar el diagrama de fases de un sistema en el dominio P-T.

Como sistema atómico de ejemplo fue seleccionado el silicio, que fue descrito por el potencial de Stillinger-Weber, por ser este un modelo con relativa complejidad comparado con modelos como potenciales de Lennard-Jones y también por ser este un sistema altamente documentado.

Nuestro objetivo fue determinar el diagrama de fases de 3 fases del silicio: (i) fase sólida de estructura cúbica diamante, (ii) fase sólida de estructura β -tin y (iii) la fase líquida. Para este fin fue determinado tres puntos de coexistencia entre las fases a través de los métodos AS y RS, con esas condiciones iniciales de coexistencia de fases fue utilizado el método dCCI para determinar las 3 curvas de coexistencia de fases y el punto triple entre las fases del silicio, en todas las simulaciones fue verificando la convergencia de los resultados numéricos.

A pesar de que los resultados previstos para el diagrama de fases usando los métodos de no-equilibrio y los previstos por modelos fenomenológicos no concuerdan entre si, la discrepancia encontrada es atribuida al potencial de Stillinger-Weber, que fue desarrollado para modelar el silicio a bajas presiones, y se pudo observar que para presiones menores

a 5 GPa ambos resultados tienen una buena concordancia.

Creemos que los métodos discutidos en esta tesis de Licenciatura pueden servir como un guía para diversos estudios que visan realizar cálculos de la energía libre, estudio de transiciones de fases de primera orden y determinar diagrama de fases de sistemas atómicos de forma eficiente con un bajo costo computacional, que pueden ser realizados usando el software LAMMPS, además se pone a disposición los *scripts* y códigos auxiliares en la cuenta Github del autor[38].

Apéndice A

Potencial de Stillinger-Weber

El potencial de Stillinger-Weber (SW)[39] es uno de los primeros potenciales propuestos para describir la interacción entre los átomos que tienen, como configuración atómica más estable, una estructura tipo diamante. En esta estructura, cada átomo tiene cuatro vecinos en una disposición tetragonal, como sucede con el silicio, germanio y carbono. El potencial SW tiene la siguiente expresión:

$$E_{SW} = \sum_i \sum_{j>i} \phi_2(r_{ij}) + \sum_i \sum_{j \neq i} \sum_{k>j} \phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) \quad (\text{A.1})$$

$$\phi_2(r_{ij}) = A_{ij} \epsilon_{ij} \left[B_{ij} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{p_{ij}} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{q_{ij}} \right] \exp \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij} \sigma_{ij}} \right) \quad (\text{A.2})$$

$$\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = \lambda_{ijk} \epsilon_{ijk} [\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{0,ijk}]^2 \exp \left(\frac{\gamma_{ij} \sigma_{ij}}{r_{ij} - a_{ij} \sigma_{ij}} \right) \exp \left(\frac{\gamma_{ik} \sigma_{ik}}{r_{ik} - a_{ik} \sigma_{ik}} \right) \quad (\text{A.3})$$

donde $\phi_2(r_{ij})$ describe la interacción entre dos cuerpos. El primer término es del tipo LJ mientras el segundo término es un corte que decae suavemente a una distancia $a\sigma$. Ya $\phi_3(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk})$ describe la interacción entre tres cuerpos, teniendo en cuenta los vínculos direccionales entre los átomos, a partir del parámetro θ_{ijk} . Esto representa el ángulo formado por las conexiones de la átomos ij y ik . Los parámetros A, B, p y q se usan solo en la interacción entre dos cuerpos, mientras que θ y λ solo en la interacción entre tres cuerpos. Los parámetros ϵ, σ y a son utilizados en ambas interacciones.

Para nuestras simulaciones, utilizamos los siguientes parámetros para el silicio: $\epsilon = 2,1683$ eV, $\sigma = 2,0951$ Å, $a = 1,80$, $\lambda = 21,0$, $\gamma = 1,20$, $\cos \theta = -0,333333333333$, $A = 7,049556277$, $B = 0,6022245584$, $p = 4,0$ y $q = 0$.

Apéndice B

Temperatura de fusión a 9,4 GPa

Para determinar la temperatura de fusión (entre la fase Si-cd y la fase líquida) a 9,4 GPa, usamos el método RS para calcular las curvas de energía libre de Gibbs en función de la temperatura para ambas fases a una presión de 9,4 GPa, para lo cual es necesario el conocimiento de las energías libre de Gibbs en algún punto de referencia para cada fase, para luego aplicar el método RS.

Usamos como valor de referencia para la fase Si-cd de la energía libre de Gibbs a 400 K y 9,4 GPa, el cual puede ser extraído de la curva de energía libre de Gibbs en función

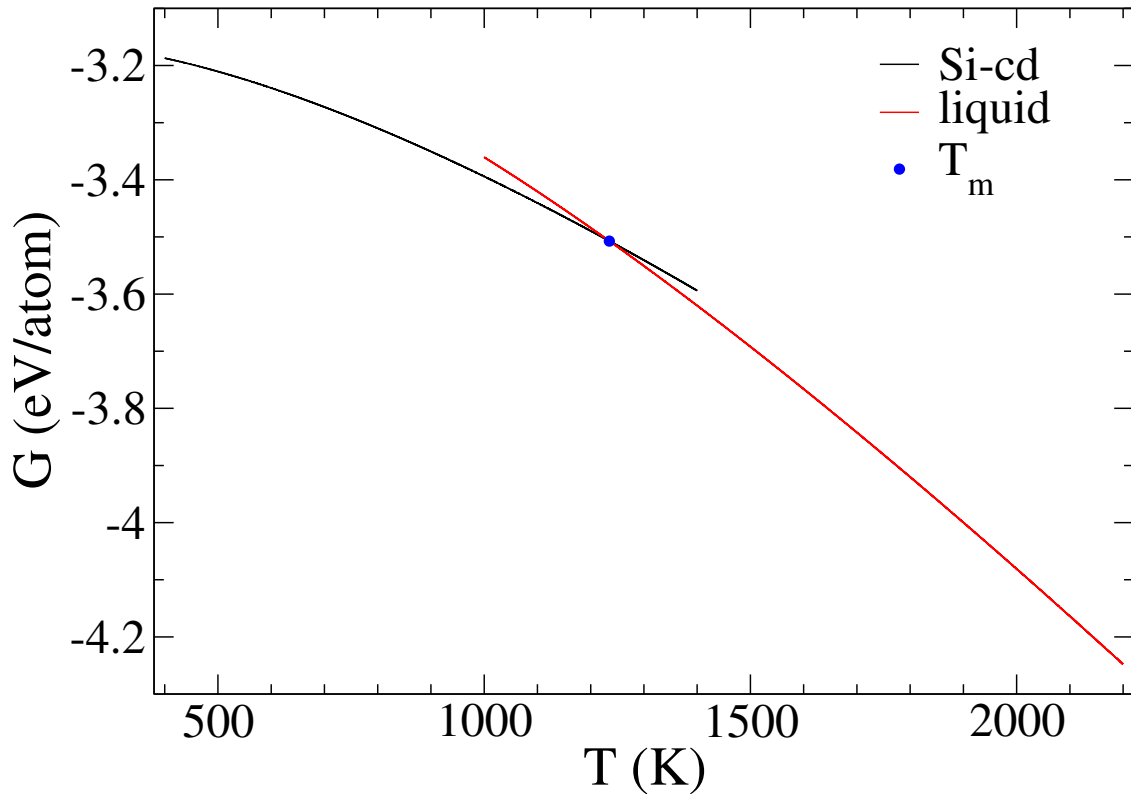


FIGURA B.1: Resultados de RS para la energía libre de Gibbs en función de la temperatura a 9,4 GPa, (—) y (—) silicio diamante y líquido, respectivamente. La intersección de las curvas indica una temperatura de fusión (•) $T_m = 1235,1 \pm 0,7$ K.

de la presión a 400 K, que fue determinado anteriormente (ver fig. 4.9), cuyo valor es $G_s = -3,18709(3)$ eV/atom.

Para la fase líquida usamos como valor de referencia la energía libre de Gibbs a 2200 K y 9,4 GPa, el cual puede ser extraído de la curva de energía libre de Gibbs en función de la presión a 2200 K, que fue determinado anteriormente (ver fig. 4.7), cuyo valor es $G_s = -4,24790(2)$ eV/atom.

Con esos valores de referencia para las energías libres de Gibbs, aplicamos el método RS, en el caso de la fase Si-cd el parámetro de escalonamiento λ varía entre $\lambda = 1$ a $\lambda = \lambda_f = 400/1400$, de modo que el intervalo de temperatura sea entre 400 K a 1400 K, con un tiempo de escalonamiento de $t_s = 500$ ps y determinar el trabajo dinámico como el promedio de 10 realizaciones independientes (proceso de ida y regreso). Para la fase líquida, el parámetro de escalonamiento λ varía entre $\lambda = 1$ a $\lambda = \lambda_f = 2200/1000$, de modo que el intervalo de temperatura cubierto sea entre 2200 a 100 K, con un tiempo de escalonamiento de $t_s = 500$ ps y los valores dinámicos de trabajo resultan de un promedio sobre 10 realizaciones independientes (proceso de ida y regreso).

En la figura B.1 se muestra las energías libre de Gibbs en función de la temperatura a 9,4 GPa para ambas fases, a través de la intersección de las curvas el valor de la temperatura de fusión a 9,4 GPa es $T_m = 1689,2(3)$ K.

Bibliografía

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136:B864, 1964. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [2] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer Simulations of Liquids*. Oxford University Press, 2 edition, 1991. ISBN 0198553757.
- [3] Masashi Tsujino, Tomokazu Sano, Norimasa Ozaki, Osamu Sakata, Masayuki Okoshi, Narumi Inoue, Ryosuke Kodama, and Akio Hirose. Femtosecond laser synthesis of high-pressure phases of si. In *Advanced Materials and Processing*, volume 26 of *Advanced Materials Research*, pages 1291–1294. Trans Tech Publications Ltd, 12 2007. doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.26-28.1291.
- [4] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927. ISSN 1521-3889. URL <http://dx.doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [5] W. Kohn and L. J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133, 1965. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.140.A1133>.
- [6] Loup Verlet. Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, 1967. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.159.98>.
- [7] J.R. Cash. High order methods for the numerical integration of ordinary differential equations. *Numerische Mathematik*, 30(4):385–409, 1978. ISSN 0029-599X. URL <http://dx.doi.org/10.1007/BF01398507>.
- [8] R. W. Hockney and J. W. Eastwood. *Computer Simulation Using Particles*. McGraw-Hill International, 1981.
- [9] M. Tuckerman, B. J. Berne, and G. J. Martyna. Reversible multiple time scale molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 97(3):1990–2001, 1992. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/97/3/10.1063/1.463137>.

- [10] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52(2):255–268, 1984.
- [11] W. G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31(3), 1985.
- [12] G. Bussi and M. Parrinello. Accurate sampling using langevin dynamics. *Phys. Rev. E*, 75:056707, 2007.
- [13] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. E. Tuckerman. Nosé-hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynsmics. *J. Chem. Phys.*, 97:2635, 1992.
- [14] M. E. Tuckerman, J. Alejandre, R. López-Rendón, A. L Jochim, and G. J. Martyna. A liouville-operator derived measure-preserving integrator for molecular dynamics simulations in the isothermal-isobaric ensemble. *J. Phys. A: Math. Gen.*, 39:5629–5651, 2006.
- [15] M. Suzuki. General-theory of fractal path-integrals with applications to many-body theories and statistical physics. *J. Math. Phys.*, 32:400, 1991.
- [16] H. Yoshida. Construction of higher-order symplectic integrators. *Phys. Lett. A*, 150: 262, 1999.
- [17] Douglas J. Tobias, Glenn J. Martyna, and Michael L. Klein. Molecular dynamics simulations of a protein in the canonical ensemble. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(49):12959–12966, 1993. URL <http://dx.doi.org/10.1021/j100151a052>.
- [18] C. W. Gardiner. *Handbook of Stochastic Methods*. Springer, 2003.
- [19] H. Risken. *The Fokker-Planck Equation*. Springer, 1989.
- [20] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81(3684), 1984. URL <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/81/8?ver=pdfcov>.
- [21] H. C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72:2384, 1980.
- [22] G. J. Martyna, D. J. Tobias, and M. L. Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *J. Chem. Phys.*, 101:4177, 1994.
- [23] M. Parrinello and A. Rahman. Crystal structure and pair potentials: A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. Lett*, 45(14), 1980.

- [24] D. Quigley and M. I. J. Probert. Langevin dynamics in constant pressure extended systems. *J. Chem. Phys.*, 120(24):11432, 2004.
- [25] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*. Academic Press, 2 edition, 2002.
- [26] John G. Kirkwood. Statistical mechanics of fluid mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 3(5):300–313, 1935. doi: 10.1063/1.1749657. URL <https://doi.org/10.1063/1.1749657>.
- [27] M. de Koning and A. Antonelli. Adiabatic switching applied to realistic crystalline solids: Vacancy-formation free energy in copper. *Phys. Rev. B*, 55:735, 1997.
- [28] Rodrigo Freitas, Mark Asta, and Maurice de Koning. Nonequilibrium free-energy calculation of solids using lammmps. *Comput. Mater. Sci.*, 112:333 – 341, 2016.
- [29] Rodolfo Paula Leite, Rodrigo Freitas, Rodolfo Azevedo, and Maurice de Koning. The uhlenbeck-ford model: Exact virial coefficients and application as a reference system in fluid-phase free-energy calculations. *J. Chem. Phys.*, 145(19):194101, 2016.
- [30] Rodolfo Paula Leite and Maurice de Koning. Nonequilibrium free-energy calculations of fluids using lammmps. *Computational Materials Science*, 159:316–326, 2019.
- [31] Samuel Cajahuaringa and Alex Antonelli. Stochastic sampling of the isothermal-isobaric ensemble: Phase diagram of crystalline solids from molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 149(6):064114, 2018.
- [32] David A Kofke. Direct evaluation of phase coexistence by molecular simulation via integration along the saturation line. *J. Chem. Phys.*, 98(5):4149–4162, 1993.
- [33] Maurice de Koning, Alex Antonelli, and Sidney Yip. Single-simulation determination of phase boundaries: A dynamic clausius-clapeyron integration method. *J. Chem. Phys.*, 115(24):11025, 2001.
- [34] Samuel Cajahuaringa and Alex Antonelli. Nonequilibrium free energy methods applied to magnetic systems: The degenerate ising model. *Journal of Statistical Physics*, 175:1572–9613, 2019. ISSN 0021-9991. URL <https://doi.org/10.1007/s10955-019-02267-7>.
- [35] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117(1):1 – 19, 1995. ISSN 0021-9991. doi: <https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002199918571039X>.

- [36] Seunghwa Ryu and Wei Cai. Comparison of thermal properties predicted by interatomic potential models. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 16(8):085005, 2008.
- [37] C.C. Yang, J.C. Li, and Q. Jiang. Temperature–pressure phase diagram of silicon determined by clapeyron equation. *Solid State Communications*, 129(7):437 – 441, 2004. ISSN 0038-1098. doi: <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2003.11.020>. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109803010111>.
- [38] Samuel Cajahuaringa. Nonequilibrium free-energy calculation of phase-boundaries using LAMMPS, 2020. URL <https://github.com/samuelcajahuaringa/dCCIforLAMMPS>.
- [39] Frank H. Stillinger and Thomas A. Weber. Computer simulation of local order in condensed phases of silicon. *Phys. Rev. B*, 31:5262–5271, Apr 1985. doi: 10.1103/PhysRevB.31.5262. URL <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.31.5262>.